# JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 455.

MIT 25 FIGUREN UND 1 TAFEL.

1 9 2 7

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1927.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

# Inhalt des 455. Bandes.


| | Seite |
|---|---|
| Hans v. Euler und Karl Josephson, Über Katalase. II. Mit 3 Figuren im Text | 1 |
| A. Skita und C. Wulff, α-Imino- und α-Aminosäuren aus Aminen und Carbonylverbindungen | 17 |
| Sven Bodforss, Die Döbnersche Chinolinsynthese und ihre Nebenprodukte | 41 |
| L. Zechmeister und L. v. Cholnoky, Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. II. Mit 2 Figuren im Text | 70 |
| Kurt Hess und Guido Schultze, Weitere Mitteilungen über das kryoskopische Verhalten von Celluloseacetaten. Mit 4 Figuren im Text | 81 |
| Kurt Hess und Richard Stahn, Über das kryoskopische Verhalten von Inulinacetat. Mit 2 Figuren im Text | 104 |
| Kurt Hess und Richard Stahn, Über das kryoskopische Verhalten von Glykogenacetat. Mit 2 Figuren im Text | 115 |
| Walter Hückel, Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. Nachschrift zu III. Die Spannung des Camphers und trans-Hydrindans. Mit 1 Figur im Text | 123 |
| A. Binz und C. Räth, Über Arsenverbindungen der Pyridinreihe. II. Mitteilung über Derivate des Pyridins und Chinolins | 127 |
| Hans Lecher, gemeinsam mit Fritz Graf, Fritz Gnädinger und Karl Bolz, Peralkyliertes Guanidin. IV. Mit einem krystallographischen Anhang von Karl Chudoba. Mit 4 Figuren im Text | 139 |
| Burckhardt Helferich und Helmut Rauch, Zuckersynthesen VII: Die Synthese der Primverose | 168 |
| Burckhardt Helferich und Wilhelm Klein, Zur Acylwanderung | 173 |
| Kurt Hess und Hermann Friese, Über Lichenin, Pringsheims Lichosan und Bergmanns Lichohexosan. (III. Mitteilung über Lichenin). Mit 2 Figuren im Text | 180 |
| Kurt Hess und Alexander Müller, Über krystallisierte Triäthylcellulose. (XXVI. Mitteilung über Cellulose.) Mit 3 Figuren auf Tafel I | 205 |
| Kurt Hess und Georg Katona, Über Oxycellulose. (XXVII. Mitteilung über Cellulose.) Mit 1 Figur im Text | 214 |


137914

Digitized by Google

Seite

Hans Meerwein, Über die Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse. Mit 5 Figuren im Text . 227

Richard Kuhn, Paul Jacob und Max Furter, Über die Kondensation von aromatischen Diaminen mit Dicarbonsäureanhydriden. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. III 254

Richard Kuhn und Otto Albrecht, Über die Racemisierung optisch aktiver Diphensäuren und über die Schwingungen der Benzolkerne im Diphenylsystem. (Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, IV) . . . . . 272

Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. IV. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Ketoxime . . . . . 300

## Alphabetisches Autorenregister.

Albrecht, O. siehe R. Kuhn.
Binz, A. und C. Räth 127.
Bodforss, S. 41.
Cholnoky, L. v. siehe L. Zechmeister.
Dewald, M. siehe H. Rheinboldt.
v. Euler, H. und K. Josephson 1.
Friese, H. siehe K. Hess.
Furter, M. siehe R. Kuhn.
Helferich, B. und W. Klein 173.
Helferich, B. und H. Rauch 168.
Hess, K. und H. Friese 180.
Hess, K. und G. Katona 214.
Hess, K. und A. Müller 205.
Hess, K. und G. Schultze 81.
Hess, K. und R. Stahn 104. 115.
Hückel, W. 123.
Jacob, P. siehe R. Kuhn.
Josephson, K. siehe H. v. Euler.
Katona, G. siehe K. Hess.
Klein, W. siehe B. Helferich.
Kuhn, R. und O. Albrecht 272.
Kuhn, R., P. Jacob und M. Furter 254.
Lecher, H. 139.
Meerwein, H. 227.
Müller, A. siehe K. Hess.
Räth, C., siehe A. Binz.
Rauch, H. siehe B. Helferich.
Rheinboldt, H. und M. Dewald 300.
Schultze, G. siehe K. Hess.
Skita, A. und C. Wulff 17.
Stahn, R. siehe K. Hess.
Wulff, C. siehe A. Skita.
L. Zechmeister und L. v. Cholnoky 70.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

455. Band

# Über Katalase. II.;

von *Hans v. Euler* und *Karl Josephson*.

Mit 3 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Stockholm.]

(Eingelaufen am 28. Februar 1927.)

Die methodischen Fortschritte der Katalasereinigung, welche in der vorigen Mitteilung über Katalase[1]) beschrieben wurden, hatten zu Präparaten von Leberkatalase geführt, welche bei hoher Aktivität einen sehr geringen Eisengehalt besaßen. In der Arbeit über Leberkatalase von S. Hennichs[2]) war über Präparate berichtet worden, welche bei einem Aschegehalt von 11—13 Proc. rund 4 Proc. Eisen enthalten. Eine Parallelität zwischen Eisengehalt und katalatischer Wirksamkeit war bei den Hennichsschen Präparaten mit Kat. $f = 10000—25000$, wie auch bei unseren neuen Präparaten mit *Kat.* $f = 18500—43000$ und den *Eisengehalten 0,15—0,63 Proc.* nicht vorhanden.

In der vorigen Mitteilung wurde auch die Empfindlichkeit der Katalase gegen Blausäure besprochen. Bei einem Versuch von Hennichs über die Blausäureempfindlichkeit der Katalase war die Katalasewirkung auf die Hälfte herabgesetzt bei einer HCN-Konzentration von $10^{-6}$ n. Dabei waren $2{,}4 \cdot 10^{-6}$ g Enzympräparat, enthaltend $8{,}8 \cdot 10^{-8}$ g Eisen, in der Reaktionsmischung von 50 ccm anwesend. Da unsere Präparate, wie erwähnt, einen bedeutend geringeren Eisengehalt besitzen, war es

[1]) H. v. Euler u. K. Josephson, A. 452, 158 (1927).
[2]) Bio. Z. 171, 314 (1926).



Digitized by Google

wichtig zu untersuchen, inwieweit mit dieser Entfernung von für die katalatische Wirkung belanglosem Eisen eine wesentliche Änderung der Blausäureempfindlichkeit eingetreten war. Unsere Versuche, welche unten beschrieben werden, zeigen, daß trotz der großen Verschiedenheit im Eisengehalt, die Blausäureempfindlichkeit kaum verändert ist. Der Eisenüberschuß in den Hennichsschen Präparaten hat also keinen Einfluß auf die „Giftigkeit" der Blausäure für die Katalase selbst gehabt. Damit kann nicht gesagt werden, daß die eisenhaltigen Verunreinigungen Blausäure nicht binden können, denn die Blausäure ist immer in starkem Überschuß im Verhältnis zur Eisenmenge vorhanden.

Es ist von Interesse, das Verhältnis zwischen Blausäuregehalt und Eisengehalt bei unseren HCN-Vergiftungsversuchen mit demselben Verhältnis bei der HCN-Vergiftung des *katalatisch wirksamen Hämins*, welche R. Kuhn und L. Brann[1]) untersucht haben, zu vergleichen. Kuhn und Brann finden, daß: „erst, wenn etwa 1500 Mol. HCN auf 1 Fe treffen, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte". Wenn wir bei $10^{-6}$ n-HCN und mit $5{,}08 \cdot 10^{-7}$ g Enzympräparat enthaltend 0,32 Proc. Eisen in 50 ccm Reaktionsmischung ungefähr halbe Vergiftung finden, so sind also rund 1700 Mol. HCN auf 1 Fe vorhanden. Die Verhältnisse bei unserer Katalase sind also gar nicht so weit von den Verhältnissen bei der Häminvergiftung entfernt, trotz der rund $10^4$ mal größeren enzymatischen Wirksamkeit unseres Katalasepräparates.

Bei unseren Versuchen über die Giftwirkung der Blausäure auf die Katalase haben wir die besonders von P. Rona, A. Fiegel und Y. Nakahara[2]) eingehend

[1]) B. **59**, 2370 (1926).

[2]) Bio. Z. **161**, 272 (1925). Unter der Annahme, daß im „kolloiden Platin" Bredigs [Zs. f. physik. Chem. **31**, 265 (1899)] die in geringer Menge anwesenden höheren Oxyde den wirksamen Bestandteil ausmachen, wird eine Anreicherung dieser Bestandteile und der Vergleich ihrer Wirksamkeit und HCN-Empfindlichkeit mit der des Hämins und der Katalase vielleicht von chemischem Interesse. Vergleiche hierzu A. de Rocasolano, Nachr. Göttinger Ges. d. Wiss. 1924, 177.

Digitized by Google

studierte Reaktivierung während des Fortschritts der Reaktion wiedergefunden. Die Reaktivierung, welche Rona, Fiegel und Nakahara auf die Zerstörung der hemmenden Blausäure durch die Oxydationswirkung des Wasserstoffperoxyds zurückgeführt haben, bekundet sich durch die Änderung der Kinetik der Reaktion. In den Versuchen ohne Blausäure fallen die nach der Formel für monomolekulare Reaktionen berechneten Reaktionskoeffizienten mit Fortschritt der Reaktion etwas ab; bei den Versuchen in Gegenwart von Blausäure sind dagegen die Reaktionskoeffizienten vom Anfang an ansteigend. Wird die Reaktion länger verfolgt, so findet man aber, daß in den HCN-Versuchen die Koeffizienten nicht weiter ansteigen, sondern, wie in den Versuchen ohne HCN, sinkende Werte ergeben. Das Abfallen der Konstanten tritt unzweifelhaft ein, wenn die eintretende Zerstörung der Katalase während der Reaktion die Reaktivierung übertrifft.

Um eingehendere Kenntnisse über die Art der Blausäurehemmung zu gewinnen, haben wir weiter die Abhängigkeit des Inaktivierungsgrades von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds studiert. Bei den Enzymen, welche Kohlehydrate und Glykoside hydrolysieren, hat man aus solchen Versuchen über die Abhängigkeit oder Nichtabhängigkeit der Hemmung eines Stoffes von der Konzentration des Substrates Schlußfolgerungen über die Affinität des Hemmungsstoffes zu den spezifischen substratbindenden Gruppen des Enzyms zu ziehen versucht.[1]) Allerdings sind alle solche Affinitätsmessungen an der Katalase mit großen Schwierigkeiten verbunden. Schon die Messung der Affinität zwischen Enzym und Substrat ist wegen der Zerstörung der Katalase in konzentrierteren Peroxydlösungen nicht mit demselben Grad von Genauigkeit wie bei den Carbohydrasen durchführbar (siehe unten). Die Versuche in Gegenwart von Blausäure werden aber wegen der eintretenden Zerstörung der Blausäure und der dadurch bedingten Reaktivierung noch weiter kompliziert. Besonders in so kon-

[1]) Vgl. hierzu eine demnächst an anderer Stelle erscheinende Mitteilung betr. der Spezifität der Hemmungserscheinungen.



Digitized by Google

zentrierten Hydroperoxydlösungen, wo die Reaktionskoeffizienten erster Ordnung von der Substratkonzentration abhängig sind, welches Konzentrationsgebiet bei den Affinitätsmessungen untersucht werden muß, ist die Reaktivierung der HCN-vergifteten Katalase sehr stark. Unsere im experimentellen Teil beschriebenen Versuche beziehen sich also nur auf das Gebiet mit niedrigen Hydroperoxydkonzentrationen. In diesem Gebiet (bis 0,02 n-$H_2O_2$) wurde die Vergiftung im Anfang der Reaktion unabhängig von der Konzentration des Hydroperoxyds gefunden.

Wie bei anderen enzymatischen und nichtenzymatischen Katalysen müssen wir auch bei der Katalasewirkung die Auffassung, daß der Katalysator sich mit dem Substrat zu einer besonders reaktionsfähigen Molekülart verbindet, als sichergestellt ansehen. Allein über die Natur der Katalase-Hydroperoxydverbindung können die Meinungen verschieden sein. Zwar konnte die Auffassung, daß das Gleichgewicht zwischen Enzym und Substrat in ähnlicher Weise wie bei gewöhnlichen chemischen Gleichgewichten zwischen in echten homogenen Lösungen befindlichen, miteinander reaktionsfähigen Stoffen, durch das Massenwirkungsgesetz (in seiner einfachsten Form) geregelt wird und daß also die *Aktivitäts-*[*S*]*-Kurve* als eine Dissoziationskurve aufzufassen ist, bei den Zucker, Glucoside und Dipeptide hydrolysierenden Enzymen mit großem Erfolg[1]) durchgeführt werden; aber man kann doch wohl nicht ohne weiteres dieselbe Auffassung auf ein in seiner Natur und Wirkungsweise von den Hydrolasen so abweichendes Enzym wie die Katalase übertragen. Hennichs hatte in seiner schon früher zitierten Arbeit die Meinung vertreten, daß „auch für die Katalase die erwähnte theoretische Auffassung sich zur Anwendung bringen zu lassen scheint". Nachdem er in einer Versuchsreihe die Abhängigkeit der Katalasewirkung von der Konzentration des Hydroperoxyds

[1]) Siehe hierzu besonders K. Josephson, H. 147, 1 u. zwar 48ff. (1925); H. v. Euler, Enzyme und Co-Enzyme als Ziele und Werkzeuge der chemischen Forschung. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. 28 (1926).

Digitized by Google

untersucht hatte, sucht Hennichs also die Versuchszahlen zur Berechnung der Affinitätskonstante der Katalase–Hydroperoxydverbindung zu verwerten. Hennichs schließt aus einer Versuchsreihe, daß die Affinitätskonstante der Verbindung Enzym–Substrat einem Wert von etwa 22 entspricht, also einem Wert, dessen Größenordnung mit den gefundenen Werten für andere Enzyme übereinstimmt.

Durch die oben erwähnte Enzymzerstörung, welche besonders bei höheren Hydroperoxydkonzentrationen sich stark geltend macht, ist aber die Form der Aktivitäts-[*S*]-Kurve recht stark von der einer reinen Dissoziationsrestkurve verschieden. Zur Beurteilung der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes bei dem vorliegenden Enzym waren also weitere Versuche notwendig.

Bei den Berechnungen mußten, um den Einfluß der Enzymzerstörung möglichst auszuschalten, die auf die Zeit *O* extrapolierten Reaktionsgeschwindigkeiten benutzt werden. Es wurden dann die aus den Versuchsdaten graphisch konstruierten Aktivitäts-[*S*]-Kurven verwertet. Aus dem Verlauf der Kurven wurde durch Probieren die theoretische Maximalgeschwindigkeit (bei dissoziationsfreier Bindung zwischen Enzym und Substrat) ausgewählt, an welche sich die ideale Aktivitäts-[*S*]-Kurve asymptotisch nähern sollte, wenn die besonders durch die Hemmung und Zerstörung des Enzyms bei den höheren Substratkonzentrationen bedingten Abweichungen der experimentellen Kurve von der theoretischen Kurve nicht vorhanden wären. Der Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate 0,5 ist dann als Maß der Dissoziationskonstante der Enzym–Substratverbindung

$$K_m = \frac{[\text{Freies Enzym}] \cdot [\text{Substrat}]}{[\text{Enzym–Substrat}]}$$

zu betrachten. Der reziproke Wert von $K_m$ stellt also die Affinitätskonstante der Enzym–Substratverbindung ($K_M$) dar.

*Aus drei verschiedenen Versuchsreihen mit zwei Enzympräparaten berechnen wir also unter Zugrundelegung der Theorie über die Aktivitäts-[S]-Kurve als Dissoziationsrestkurve die Affinitätskonstante der Katalase–Hydroperoxydverbindung zu* $K_M$ *= etwa 40.*

Digitized by Google

Es erscheint uns von großem Interesse, die Affinitätskonstante der Katalase–Hydroperoxydverbindung mit der eventuell berechenbaren Affinitätskonstante der Hämin-Hydroperoxydverbindung zu vergleichen. Dabei hoffen wir entscheiden zu können, ob die große Verschiedenheit in der katalatischen Fähigkeit des Hämins und der Katalase in wesentlich verschiedenen Affinitätskonstanten, oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, in verschieden großen Zerfallsgeschwindigkeiten der Hämin–Hydroperoxydverbindung und der Katalase–Hydroperoxydverbindung liegt. Wir wollen auf diese Aufgabe in anderem Zusammenhang zurückkommen; man kann nämlich vermuten, daß die Art der Bindung der Katalase an ihr Substrat mit dem Mechanismus der Regulierung ihrer Wirksamkeit in der Zelle in Beziehung steht.

Aus den Ergebnissen von Hennichs über die Aktivierung der Leberkatalase durch Alkoholfällung der rohen Leberextrakte, sowie aus unseren in der vorigen Mitteilung erwähnten Beobachtungen über Wirksamkeitsänderung bei Behandlung der ungereinigten Enzymlösungen mit Adsorptionsmitteln geht hervor, daß die Katalase durch gewisse fremde Stoffe aus der Leber gehemmt werden kann. Anhaltspunkte für die Existenz eines dialysablen, niedrig molekularen Aktivators haben wir dagegen nicht. Auch Schwermetallsalze scheinen keine Aktivierung der Katalase hervorzurufen; die Wirkung von Eisen- und Mangansalzen hat Hennichs untersucht und dabei nur Hemmung bei Gegenwart von größeren Mengen $MnCl_2$ konstatiert. Bei einer erneuten Prüfung der Wirkung von Mangansalz konnten wir die älteren Angaben völlig bestätigen. $MnCl_2$ hat auch nicht in sehr verdünnter Konzentration ($10^{-7}$ m) eine aktivierende Wirkung; bei Steigerung der Konzentration des Mn-Salzes findet man bei $10^{-4}$ m $MnCl_2$ deutliche Hemmung (10 Proc.), welche bei weiterer Steigerung der Salzkonzentration vergrößert wird.

*Bemerkung über die Stabilität von Katalaselösungen.* In unserer vorigen Mitteilung konnten wir über die Stabilität unserer Katalaselösungen beim Schütteln, sowie bei Eindunsten unter vermindertem Druck berichten. Wir können jetzt einige Befunde über die Stabilität

Digitized by Google

unserer Katalase bei Aufbewahrung mitteilen. Die Lösung $IV_1 a\, AK_r$, welche nach der Dialyse Kat. $f = 31000$ zeigte, hatte nach der Aufbewahrung im Dunkeln während 2 Monaten bei Zimmertemperatur keine Aktivitätsverminderung erlitten. Das Präparat $IV_2 a\, A_1 K$ mit Kat. $f$ ursprünglich 43000, war, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben wurde, durch Einengen, unter vermindertem Druck konzentriert worden, wonach die Aktivität zu 37000 bestimmt wurde. Nach Aufbewahrung während etwa 2 Monaten zeigte die eingeengte Lösung noch eine Aktivität, welche Kat. $f = 28000$ entsprach.

## Beschreibung der Versuche.

### Blausäureempfindlichkeit der Katalase.

Die Versuche wurden wie früher mit Reaktionsmischungen von 50 ccm Totalvolumen ausgeführt. Die optimale Acidität der Katalasewirkung wurde durch $^m/_{150}$ Phosphatpuffer ($p_H = 6{,}8$) eingestellt. Die Versuchstemperatur wurde durch Einsenken der Kolben mit den Reaktionsmischungen im Eisthermostaten konstant auf 0° gehalten.

Zu den Versuchen über die Blausäurevergiftung der Katalase wurde das früher beschriebene Präparat $IV_1 a\, AK_r$ (Kat. $f = 31000$) verwendet. Das Präparat hatte einen Eisengehalt von 0,32 Proc. des Trockengewichtes.

Tabelle 1.
Variation der HCN-Konzentration.

| Konzentration der Blausäure | Min. | ccm $KMnO_4$ | $k \cdot 10^4$ | Relative Reaktionsgeschwindigkeit |
|---|---|---|---|---|
| Ohne HCN | 0 | 9,77 | (145) | 100 |
| | 9 | 7,40 | 134 | |
| | 13 | 6,63 | 129 | |
| $2 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 9,89 | (47) | 32 |
| | 5 | 9,21 | 62 | |
| | 9 | 8,52 | 72 | |
| | 13 | 7,67 | 65 | |
| $4 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 9,87 | | 21 |
| | 9 | 9,25 | 31 | |
| | 25 | 8,35 | 29 | |
| $1 \cdot 10^{-5}$ n-HCN | 0 | 9,92 | (15) | 10 |
| | 9 | 9,63 | 14 | |
| | 17 | 9,43 | 13 | |
| | 30 | 9,10 | 12 | |
| $5 \cdot 10^{-5}$ n-HCN | 0 | 9,92 | (3) | 2 |
| | 9 | 9,86 | 2,9 | |
| | 33 | 9,71 | 2,8 | |

Digitized by Google

Die vorstehende Tabelle enthält das Resultat einer Versuchsreihe mit variierender Blausäurekonzentration unter konstant gehaltener Enzym- und Hydroperoxydkonzentration.

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, daß bei steigender HCN-Konzentration die Hemmung immer größer ist. Bei einer HCN-Konzentration von $5 \cdot 10^{-5}$ n war die Inaktivierung der Katalase nahe vollständig, indem nur noch 2 Proc. von der Aktivität der nicht gehemmten Katalase vorhanden war.

Ein Versuch über die Reaktivierung der HCN-vergifteten Katalase während des Fortschritts der Reaktion, welche Reaktivierung nach den Untersuchungen von Rona, Fiegel und Nakahara auf die Zerstörung des hemmenden Cyanwasserstoffs durch die oxydierende Wirkung des Hydroperoxyds zurückzuführen ist, findet sich in der folgenden Tab. 2.

Tabelle 2.

Reaktivierung der HCN-vergifteten Katalase.
Änderung der Kinetik der Reaktion. 0,0175 n-$H_2O_2$.

| | Min. | ccm $KMnO_4$ | $k = \frac{10^4}{t} \cdot \log(a/a - x)$ |
|---|---|---|---|
| Ohne HCN | 0 | 9,79 | — |
| | 4 | 8,62 | 138 |
| | 9 | 7,48 | 130 |
| | 17 | 6,25 | 115 |
| | 25 | 5,43 | 102 |
| | 36 | 4,60 | 91 |
| | 46 | 3,96 | 86 |
| | 65 | 3,04 | 78 |
| $2 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 9,89 | — |
| | 4 | 9,20 | 78 |
| | 9 | 8,05 | 99 |
| | 17 | 6,47 | 108 |
| | 25 | 5,60 | 99 |
| | 36 | 4,65 | 91 |
| | 46 | 4,02 | 85 |
| | 65 | 3,03 | 79 |

Man sieht aus den Zahlen der Reaktionskoeffizienten in der letzten Spalte der Tabelle, daß die Inaktivierung nach einiger Zeit aufgehoben ist.

Digitized by Google

Die im theoretischen Teil besprochene Änderung der Kinetik bei Anwesenheit von HCN ist aus der obigen Versuchsreihe besonders gut ersichtlich. In dem Versuch ohne Gegenwart von Blausäure nehmen die nach der Formel für monomolekulare Reaktionen berechneten Reaktionskoeffizienten während des ganzen Versuches ab. In dem Versuch bei Gegenwart von Blausäure steigen dagegen die Reaktionskoeffizienten erster Ordnung im Anfang der Reaktion an, und zwar wegen der starken Reaktivierung der vergifteten Katalase; später beginnen aber auch in diesem Versuch die Reaktionskoeffizienten zu sinken und zwar ist die Abnahme der Koeffizienten gleich der Abnahme der Koeffizienten im HCN-freien Versuch. Nach vollzogener Reaktivierung macht sich also die Inaktivierung der Katalase durch das Wasserstoffperoxyd wieder geltend.

Es ist weiter bemerkenswert, daß trotz der verlangsamten Reaktion zu Beginn des HCN-Versuches die nach einer Stunde umgesetzte Peroxydmenge in beiden Versuchen dieselbe ist. Vielleicht ist die Erklärung darin zu suchen, daß die mit der Blausäure vereinigte Katalase von der zerstörenden Wirkung des Hydroperoxyds geschützt ist, wodurch die nach der Reaktivierung zurückbleibende aktive Katalasemenge im HCN-Versuch größer ist als die nach derselben Zeit im HCN-freien Versuch zurückbleibende aktive Katalase.

Die Versuche über Blausäureinaktivierung bei variierender Hydroperoxydkonzentration sind bei zwei verschiedenen HCN-Konzentrationen, $2 \cdot 10^{-6}$ n- und $5 \cdot 10^{-6}$ n-HCN, ausgeführt. Die Versuche mit der kleineren HCN-Konzentration sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Wenn die auf die Zeit *O* extrapolierten *k*-Werte als Maß der Anfangsgeschwindigkeiten benutzt werden, finden wir also, daß in dem untersuchten Konzentrationsgebiet die Anfangsgeschwindigkeiten unabhängig von der $H_2O_2$-Konzentration procentisch gleich viel erniedrigt sind. Wollte man nicht die Anfangsgeschwindigkeiten vergleichen, so würde man aber wegen der Änderung der Kinetik

Digitized by Google

eine scheinbare Abhängigkeit des Vergiftungsgrades von der $H_2O_2$-Konzentration finden. Bei den höheren Hydroperoxydkonzentrationen steigen nämlich die Reaktionskoeffizienten bei Gegenwart von HCN rascher als bei niedrigeren Hydroperoxydkonzentrationen.

Tabelle 3.

HCN-Inaktivierung bei variierender $H_2O_2$-Konzentration.

| $H_2O_2$-Konzentration | HCN-Konzentration | Min. | ccm $KMnO_4$ | $k \cdot 10^4$ | $k_0$ rel. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0035 n | Ohne HCN | 0 | 3,92 | (118) | 100 |
| | | 4 | 3,53 | 114 | |
| | | 8 | 3,22 | 107 | |
| | | 12 | 2,91 | 108 | |
| | $2 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 4,03 | (47) | 40 |
| | | 4 | 3,85 | 50 | |
| | | 8 | 3,66 | 53 | |
| | | 12 | 3,44 | 57 | |
| 0,0088 n | Ohne HCN | 0 | 9,73 | (150) | 100 |
| | | 4 | 8,52 | 144 | |
| | | 8 | 7,55 | 138 | |
| | | 12 | 6,67 | 128 | |
| | $2 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 9,87 | (57) | 38 |
| | | 8 | 8,55 | 78 | |
| | | 12 | 7,68 | 91 | |
| | | 16 | 6,89 | 98 | |
| 0,0175 n | Ohne HCN | 0 | 19,27 | (133) | 100 |
| | | 4 | 17,23 | 122 | |
| | | 8 | 15,70 | 111 | |
| | | 12 | 14,62 | 100 | |
| | $2 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 19,46 | (51) | 38 |
| | | 4 | 18,29 | 67 | |
| | | 8 | 16,65 | 85 | |
| | | 12 | 15,03 | 94 | |

Die Unabhängigkeit des Vergiftungsgrades beim Anfang der Reaktion von der Konzentration des Hydroperoxyds wird auch durch die folgende Versuchsreihe mit einer HCN-Konzentration von $5 \cdot 10^{-6}$ n bestätigt.

Digitized by Google

Tabelle 4.

HCN-Inaktivierung bei variierender $H_2O_2$-Konzentration.

| $H_2O_2$-Konzentration | HCN-Konzentration | Min. | ccm $KMnO_4$ | $k \cdot 10^4$ | $k_0$ rel. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0036 n (10 ccm Prob.) | Ohne HCN | 0 | 3,95 | (157) | 100 |
| | | 4 | 3,45 | 147 | |
| | | 9 | 3,03 | 128 | |
| | | 14 | 2,64 | 125 | |
| | $5 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 4,04 | (25) | 16 |
| | | 4 | 3,94 | 27 | |
| | | 9 | 3,80 | 30 | |
| | | 14 | 3,67 | 30 | |
| 0,018 n (10 ccm Prob.) | Ohne HCN | 0 | 9,86 | (164) | 100 |
| | | 4 | 8,60 | 148 | |
| | | 9 | 7,58 | 127 | |
| | | 16 | 6,65 | 107 | |
| | | 44 | 4,51 | 77 | |
| | | 61 | 3,70 | 70 | |
| | $5 \cdot 10^{-6}$ n-HCN | 0 | 9,88 | (29) | 18 |
| | | 4 | 9,59 | 32 | |
| | | 9 | 9,16 | 36 | |
| | | 16 | 8,56 | 39 | |
| | | 44 | 5,53 | 57 | |
| | | 61 | 4,38 | 58 | |

## Die Aktivitäts-[*S*]-Kurve der Katalasewirkung.

### *Versuche zur Berechnung der Affinität zwischen der Katalase und dem Wasserstoffperoxyd.*

Hennichs[1]) hatte bei einer Versuchsreihe die Konzentration des Substrates variiert und dabei durch Erhöhung der Substratkonzentration das Maximum der Katalasewirkung erreicht; bei der Prüfung von noch höheren Hydroperoxydkonzentrationen fand er wieder eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Aktivitäts-[*S*]-Kurve der Katalasewirkung besitzt also nach Hennichs ein ausgeprägtes Maximum. Die schon von Hennichs diskutierte Enzymzerstörung bei der katalatischen Zersetzung des Hydroperoxyds, welche Enzymzerstörung sich besonders bei den höheren Substratkonzentrationen geltend

[1]) Bio. Z. 145, 286 (1924).

Digitized by Google

macht und für das Maximum der Aktivitäts-[$S$]-Kurve in den Hennichsschen Versuchen verantwortlich war, kompliziert die Verwertung der Versuchsergebnisse. In dem theoretischen Teil dieser Mitteilung haben wir unsere Methode zur theoretischen Verwertung der Versuchsergebnisse, durch die wir zu einer Schätzung der Affinitätskonstante der Katalase–Hydroperoxydverbindung gelangen, näher beschrieben. Es folgen hier die Tabellen der

Tabelle 5.

**Aktivitäts-[$S$]-Kurve der $H_2O_2$-Spaltung. Fig. 1.**
**Präparat IV$_1$ a $AK_r$. Kat. $f = 31\,000$.**

| Konzentration des Hydroperoxyds [$S$] | Minuten | ccm $KMnO_4$ | $k \cdot 10^4$ | $k \cdot 10^4 \cdot [S]$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0119 m | 0 | 2,46 | (235) | 2,80 |
| | 0,5 | 2,40 | — | |
| | 3 | 2,13 | 208 | |
| | 5,5 | 1,97 | 175 | |
| | 8 | 1,80 | 170 | |
| 0,0243 m | 0 | 5,02 | (198) | 4,81 |
| | 0,5 | 4,92 | — | |
| | 3 | 4,45 | 175 | |
| | 5,5 | 4,11 | 158 | |
| | 8 | 3,90 | 137 | |
| 0,0362 m | 0 | 7,47 | (182) | 6,59 |
| | 0,5 | 7,34 | — | |
| | 3 | 6,73 | 151 | |
| | 5,5 | 6,40 | 122 | |
| | 8 | 6,15 | 105 | |
| 0,0481 m | 0 | 9,92 | (145) | 6,98 |
| | 0,5 | 9,78 | — | |
| | 3 | 9,15 | 116 | |
| | 5,5 | 8,84 | 91 | |
| | 8 | 8,65 | 74 | |
| 0,0608 m | 0 | 12,55 | (115) | 7,00 |
| | 0,5 | 12,40 | — | |
| | 3 | 11,78 | 92 | |
| | 5,5 | 11,53 | 67 | |
| | 8 | 11,31 | 57 | |
| 0,0912 m | 0 | 18,80 | (80) | 7,30 |
| | 0,5 | 18,65 | — | |
| | 3 | 18,05 | 59 | |
| | 5,5 | 17,95 | 36 | |
| | 8 | 17,80 | 30 | |

Digitized by Google

Primärzahlen, welche zur Konstruktion der in den Figg. 1—3 wiedergegebenen Aktivitäts [$S$]-Kurven benutzt wurden.

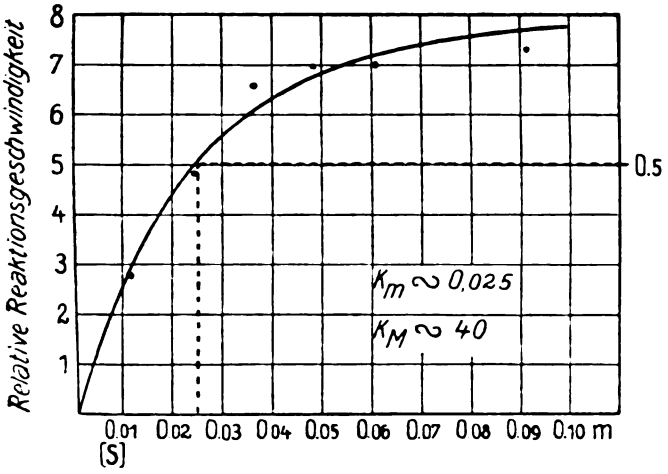



Fig. 1.

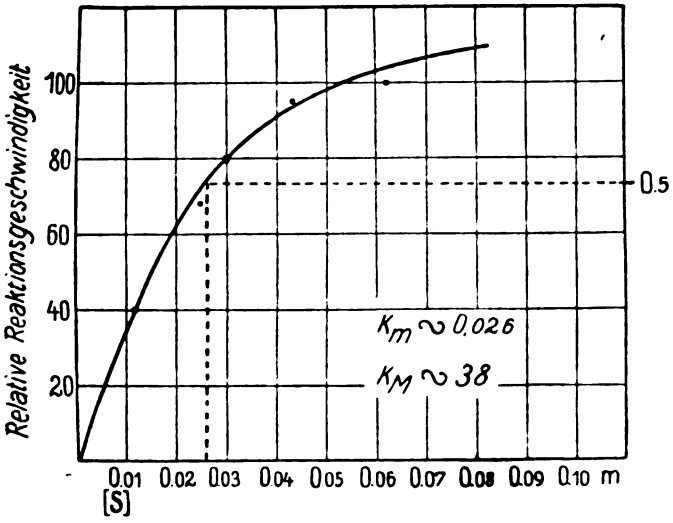



Fig. 2.

Digitized by Google

Tabelle 6.
Aktivitäts-[$S$]-Kurve der $H_2O_2$-Spaltung. Fig. 2.
Präparat IV, a $AK_r$. Kat. $f$ = 31000.

| Konzentration des Hydroperoxyds [$S$] | Minuten | ccm $KMnO_4$ | Differenz | Relative Anfangsgeschwindigkeit |
|---|---|---|---|---|
| 0,012 m | 0 | 2,52 | — | 40 |
| | 0,5 | 2,50 | — | |
| | 3 | 2,40 | 0,12 | |
| | 5,5 | 2,33 | 0,19 | |
| | 8 | 2,27 | 0,25 | |
| 0,025 m | 0 | 5,15 | — | 68 |
| | 0,5 | 5,11 | — | |
| | 3 | 4,95 | 0,20 | |
| | 5,5 | 4,81 | 0,34 | |
| | 8 | 4,72 | 0,43 | |
| 0,030 m | 0 | 6,17 | — | 80 |
| | 0,5 | 6,12 | — | |
| | 3 | 5,91 | 0,26 | |
| | 5,5 | 5,80 | 0,37 | |
| | 8 | 5,69 | 0,48 | |
| 0,043 m | 0 | 8,85 | — | 95 |
| | 0,5 | 8,80 | — | |
| | 3 | 8,55 | 0,30 | |
| | 5,5 | 8,40 | 0,45 | |
| | 8 | 8,27 | 0,58 | |
| 0,062 m | 0 | 12,85 | — | 100 |
| | 0,5 | 12,80 | — | |
| | 3 | 12,55 | 0,30 | |
| | 5,5 | 12,37 | 0,48 | |
| | 8 | 12,21 | 0,64 | |
| 0,094 m | 0 | 19,32 | — | (76) |
| | 0,5 | 19,28 | — | |
| | 3 | 19,08 | 0,24 | |
| | 5,5 | 18,94 | 0,38 | |
| | 8 | 18,85 | 0,47 | |

Tabelle 7.
Aktivitäts-[$S$]-Kurve der $H_2O_2$-Spaltung. Fig. 3.
Präparat IV, a $A_1K$. Kat. $f$ = urspr. 48000 (jetzt 28000).

| Konzentration des Hydroperoxyds [$S$] | Minuten | ccm $KMnO_4$ | $k \cdot 10^4$ | $k_0 \cdot 10^4 \cdot [S]$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0158 m | 0 | 3,25 | (160) | 2,53 |
| | 0,5 | 3,20 | — | |
| | 3,5 | 2,90 | 143 | |
| | 7 | 2,65 | 127 | |
| | 10,5 | 2,48 | 112 | |

Digitized by Google

Tabelle 7 (Fortsetzung).

| Konzentration des Hydroperoxyds [$S$] | Minuten | ccm $KMnO_4$ | $k \cdot 10^4$ | $k_0 \cdot 10^4 \cdot [S]$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0245 m | 0 | 5,05 | (140) | 3,43 |
| | 0,5 | 4,98 | — | |
| | 3,5 | 4,59 | 119 | |
| | 7 | 4,34 | 94 | |
| | 10,5 | 4,16 | 80 | |
| 0,0312 m | 0 | 6,43 | (130) | 4,06 |
| | 0,5 | 6,35 | — | |
| | 3,5 | 5,89 | 109 | |
| | 7 | 5,60 | 86 | |
| | 10,5 | 5,40 | 72 | |
| 0,0368 m | 0 | 7,58 | (117) | 4,31 |
| | 0,5 | 7,50 | — | |
| | 3,5 | 7,00 | 98 | |
| | 7 | 6,70 | 76 | |
| | 10,5 | 6,51 | 63 | |
| 0,0430 m | 0 | 8,84 | (108) | 4,65 |
| | 0,5 | 8,76 | — | |
| | 3,5 | 8,26 | 84 | |
| | 7 | 8,02 | 60 | |
| 0,0773 m | 0 | 15,94 | (62) | 4,79 |
| | 0,5 | 15,84 | — | |
| | 3,5 | 15,31 | 50 | |
| | 7 | 15,10 | 34 | |
| | 10,5 | 14,88 | 28 | |

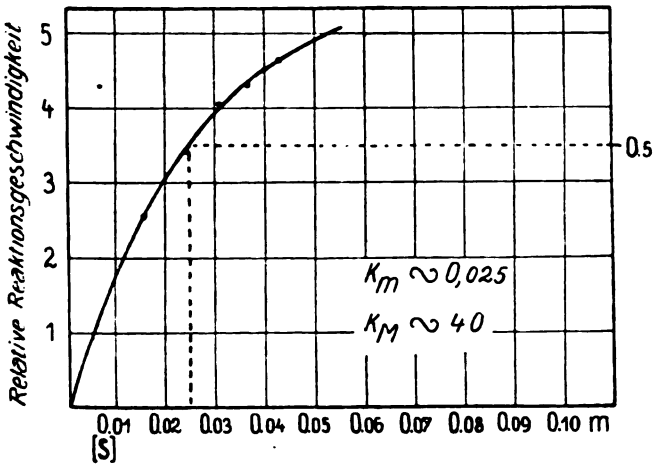



Fig. 3.

Digitized by Google

*Versuche über den Einfluß von $MnCl_2$ auf die Katalasewirkung.*

Die Versuche über den Einfluß von $MnCl_2$ auf die Wirksamkeit der Katalase sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Zu den Versuchen wurde das Präparat $IV_1 a AK_r$ mit Kat. $f = 31000$ angewandt. Die Konzentration des Hydroperoxyds bei diesen Versuchen war 0,009 n.

Tabelle 8.

**Katalasewirkung bei verschiedenen $MnCl_2$-Konzentrationen.**

| $MnCl_2$-Konzentration | Minuten | ccm $KMnO_4$ | $k \cdot 10^4$ | $k_0$ rel. |
|---|---|---|---|---|
| Ohne $MnCl_2$ | 0 | 9,65 | (136) | 100 |
| | 5 | 8,33 | 128 | |
| | 11 | 7,17 | 117 | |
| | 18 | 6,06 | 112 | |
| $10^{-7}$ m-$MnCl_2$ | 0 | 9,63 | (137) | 100 |
| | 5 | 8,33 | 127 | |
| | 11 | 7,22 | 114 | |
| $10^{-6}$ m-$MnCl_2$ | 0 | 9,55 | (133) | 98 |
| | 5 | 8,28 | 124 | |
| | 11 | 7,24 | 109 | |
| | 18 | 6,25 | 102 | |
| $10^{-5}$ m-$MnCl_2$ | 0 | 9,59 | (131) | 96 |
| | 5 | 8,32 | 123 | |
| | 11 | 7,23 | 112 | |
| | 18 | 6,28 | 102 | |
| $10^{-4}$ m-$MnCl_2$ | 0 | 9,56 | (122) | 90 |
| | 5 | 8,40 | 112 | |
| | 11 | 7,48 | 97 | |
| | 21 | 6,40 | 88 | |
| $10^{-3}$ m-$MnCl_2$ | 0 | 9,61 | (111) | 82 |
| | 5 | 8,55 | 101 | |
| | 11 | 7,66 | 89 | |

Diese Versuche bestätigen also die älteren Befunde über die Hemmung der Katalasewirkung durch $MnCl_2$ bei höheren Salzkonzentrationen. Eine Aktivierung durch das Mangansalz ist nach unseren Versuchen auch in den verdünntesten Lösungen ($10^{-7}$ m-$MnCl_2$) nicht vorhanden.

Digitized by Google

# α-Imino- und α-Aminosäuren aus Aminen und Carbonylverbindungen;

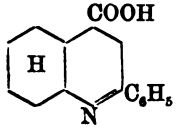
von *A. Skita* und *C. Wulff*.

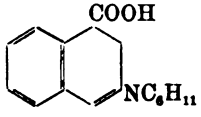
[Aus dem organischen Institut der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 4. März 1927.)

Das aus Isovaleral-cyclohexylamin und Brenztraubensäure erhaltene und bisher nicht isolierte Kondensationsprodukt lieferte, wie wir kürzlich gezeigt haben[1]), bei der katalytischen Reduktion eine Substanz der Zusammensetzung $C_{14}H_{27}O_2N$ einer Cyclohexylaminoheptan-carbonsäure, weshalb wir die Reaktionsprodukte aus Schiffschen Basen und Brenztraubensäure *ganz allgemein* als Substanzen einer *aliphatischen* Kondensation angesehen haben. Es lag jedoch bei den aromatischen Schiffschen Basen vom Typus des Benzal-cyclohexylamins, welche mit Brenztraubensäure leicht isolierbare Kondensationsprodukte liefern, immerhin noch die Möglichkeit der Bildung eines kondensierten Ringsystems I oder II vor, das sich ähnlich wie die kürzlich beschriebene 2-Cyclohexyl-cinchoninsäure aus Hexahydrobenzalanilin und Brenztraubensäure nach Art der Döbner-Millerschen Synthese[2]) gebildet haben konnte.

$$\begin{matrix} CH_3COCOOH \\ C_6H_5CH{=}NC_6H_{11} \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_{16}H_{19}O_2N\,.$$

(I) 


(II) 


In diesem Falle mußte die völlige Hydrierung dieser Substanz unter Aufnahme von 4 Molen Wasserstoff eine perhydrierte Chinolin- bzw. Isochinolincarbonsäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{27}O_2N$ ergeben bzw. im ersten Fall

[1]) A. 453, 190 (1927).

[2]) A. 242, 294 (1884).



Digitized by Google

identisch sein mit dem kürzlich von uns beschriebenen *Perhydro-atophan.*[1])

Der Versuch zeigte, daß die aus dem Kondensationsprodukt $C_{16}H_{19}O_2N$ unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff erhaltene Substanz $C_{16}H_{23}O_2N$ bei abermaliger Hydrierung unter Aufnahme von weiteren 3 Molen Wasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{29}O_2N$ ergab, welche sowohl in Alkalien wie in Säuren löslich ist.

Somit liegt in den Kondensationsprodukten auch aus aromatischen Schiffschen Basen vom Typus Ar.CH=NR und Brenztraubensäure sicherlich *kein kondensiertes Ringsystem*, sondern ebenfalls das einer aliphatischen Kondensation vor.

Diese Reaktion ist ziemlich allgemeiner Natur, denn als an Stelle des Benzaldehyds andere Aldehyde wie z. B. p-Toluylaldehyd, Anisaldehyd oder Piperonal und an Stelle von Cyclohexylamin, Äthyl- oder Amylamin in Form ihrer Schiffschen Basen mit Brenztraubensäure in Reaktion gebracht wurden, bildete sich in allen Fällen zunächst ein leicht hydrolytisch zersetzliches Kondensationsprodukt meist von hellgelber Farbe, das bei der katalytischen Hydrierung in eine sehr beständige sekundäre Aminosäure überging.

In Fortführung dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die Aminosäure $C_{12}H_{23}O_2N$, welche durch die katalytische Hydrierung des Kondensationsproduktes aus Benzalcyclohexylamin und Brenztraubensäure entstanden war, durch *Decarboxylieren* in ein sekundäres Amin $C_{15}H_{23}N$ umgewandelt wurde. Die Synthese dieses Amins konnte in folgender Weise ausgeführt werden.

Es zeigte sich, daß das aus Cyclohexylamin und Zimtaldehyd hergestellte Cinnamal-cyclohexylamin (III) — eine ziemlich unbeständige Schiffsche Base — sich unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff zu dem 3-Phenpropyl-cyclohexylamin (IV) reduzieren läßt und daß diese durch ihr schwerlösliches Hydrochlorid charakteristische Base absolut

[1]) B. 59, 2690 (1926).

Digitized by Google

identisch ist mit dem Amin, das wir durch Decarboxylierung aus der Aminosäure $C_{16}H_{23}O_2N$ erhalten hatten.

$$\underset{\text{(III)}}{C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}NC_6H_{11}} \xrightarrow{2H_2} \underset{\text{(IV)}}{C_6H_5CH_2CH_2CH_2NHC_6H_{11}}$$

$$\xleftarrow{-CO_2} C_{16}H_{23}O_2N.$$

Kurz darauf gelang es auch, die Synthese der Aminosäure $C_{16}H_{23}O_2N$ auszuführen. Beim Erhitzen der nach E. Fischer und W. Schmitz[1]) aus Bromäthylbenzol und Natriummalonester hergestellten *3-Phenyl-1-brombuttersäure* (V) mit Cyclohexylamin im Bombenrohr wurde die *3-Phenyl-1-N-cyclohexylaminobuttersäure* (VI) erhalten, welche sich durch ihre und ihrer Derivate physikalische Konstanten als völlig identisch mit dem hydrierten Kondensationsprodukt $C_{16}H_{23}O_2N$ aus Benzalcyclohexylamin und Brenztraubensäure erwies. Mit diesen beiden Synthesen sind auch die Amino-

$$\underset{\text{(V)}}{C_6H_5CH_2CH_2CHBrCOOH} + C_6H_{11}NH_2 \rightarrow \underset{\text{(VI)}}{C_6H_5CH_2CH_2CH(NHC_6H_{11})COOH}$$

säuren in ihrer Konstitution sichergestellt worden, welche aus den analogen Kondensationsprodukten hergestellt worden sind. Das hydrierte Kondensationsprodukt aus Benzalamylamin und Brenztraubensäure erwies sich als *3-Phenyl-1-N-amylaminobuttersäure*, die aus p-Tolyliden-amylamin, sowie aus Anisaläthylamin- und Piperonal-amylamin entstandenen Kondensationsprodukte lieferten die *3-p-Toluyl-1-N-cyclohexylaminobuttersäure*, die *3-Anisyl-1-N-äthylamino-*, sowie die *3-Piperonyl-1-N-amylaminobuttersäure*. Die Decarboxylierung dieser Aminosäuren durch Erhitzen mit Chinolin oder Fluoren lieferte in guter Ausbeute die zugehörigen sekundären Amine, deren Konstitution ebenso wie die der Aminosäuren, durch deren Decarboxylierung sie entstanden sind, einwandfrei nunmehr feststeht.

Es zeigt sich sodann, daß auch die Kondensationsprodukte von Schiffschen Basen mit Brenztraubensäure sich trotz ihrer leichten Zersetzlichkeit durch Erhitzen in einem geeigneten Lösungsmittel decarboxylieren lassen. Diese

[1]) **B. 39**, 2213 (1907).



Digitized by Google

Beobachtung wurde zum erstenmal an der aus Benzaläthylamin (VII) und Brenztraubensäure entstandenen Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N$ beim vorsichtigen Erhitzen mit Glycerin auf 130° gemacht. Die nach der Kohlensäureabspaltung erhaltene rote Reaktionsmasse lieferte nach Zusatz von verdünnter Salzsäure ein wasserdampfflüchtiges Öl, das als Zimtaldehyd (VIII) erkannt wurde, der sich in diesem Falle nur aus Cinnamaläthylamin (IX) gebildet haben konnte

$$\begin{matrix} CH_3COCOOH \\ C_6H_5CH{=}NC_2H_5 \\ \text{(VII)} \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_{12}H_{13}O_2N \xrightarrow{-CO_2} C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}NC_2H_5 \quad \text{(IX)}$$

$$\downarrow +H_2O$$

$$C_6H_5CH{=}CHCHO \quad \text{(VIII)}$$

Die analogen Kondensationsprodukte ließen sich in gleicher Weise in substituierte Acroleïne umwandeln; eine Reaktion die nur etwa zu 10 Proc. d. Th. verläuft, da die größte Menge des Reaktionsproduktes bei der Wasserdampfdestillation des Aldehyds als harzige Masse zurückbleibt. Beispielsweise wurde so der *4-Methoxyzimtaldehyd* aus dem Kondensationsprodukt $C_{13}H_{15}O_3N$ erhalten, welches aus Anisaläthylamin und Brenztraubensäure gewonnen war.

Von noch größerer Bedeutung für die Konstitutionsermittlung dieser Kondensationsprodukte wurde jedoch ein Versuch der hydrolytischen Spaltung. Es zeigte sich, daß das Kondensationsprodukt $C_{12}H_{13}O_2N$ beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure glatt in die Benzalbrenztraubensäure (X) und Äthylamin zerfällt. Die übrigen Kondensationsprodukte ergeben, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, die entsprechend substituierten Brenztraubensäuren.

Nach diesen Ergebnissen der Hydrolyse bzw. der Decarboxylierung und Hydrolyse ist ohne Zweifel anzunehmen, daß in der Verbindung $C_{12}H_{13}O_2N$ das Kondensationsprodukt aus Benzalbrenztraubensäure und Äthylamin also die *1-Äthylimino-2-benzalpropionsäure* (XI) vorliegt, so daß auch hier in primärer Reaktion eine Verdrängung des Aldehyds durch die Brenztraubensäure aus der Schiffschen Base anzunehmen ist, daß aber die in diesem Falle gebildete N-Äthylimino-

Digitized by Google

propionsäure (XII) mit dem freigewordenen Benzaldehyd in sekundärer Reaktion zu ihrer Benzalverbindung zusammentritt, die gefaßt und analysiert werden konnte.

$$C_{12}H_{13}O_2N \xrightarrow{+H_2O} C_6H_5CH{=}CH{-}COCOOH + C_2H_5NH_2$$
(X)

$$CH_3COCOOH \longrightarrow \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C{=}NC_2H_5}}}} + C_6H_5CHO \longrightarrow \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle CH{=}CHC_6H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C{=}NC_2H_5}}}}$$
$C_6H_5CH{=}NC_2H_5$ (XII) (XI)

Da sich sämtliche vorbeschriebenen Kondensationsprodukte mit Salzsäure glatt zu der entsprechenden Benzalbrenztraubensäure hydrolysieren ließen, sind alle diese Verbindungen, ebenso wie die kürzlich von uns beschriebene Cyclohexyl-imino-propionsäure[1]) als die ersten isolierten Vertreter der Klasse der Iminosäuren charakterisiert worden.

Für den Mechanismus dieser Reaktion ist noch wesentlich, daß das Kondensationsprodukt aus Benzalcyclohexylamin und Brenztraubensäure vom Schmelzp. 144° sich nicht, wie man glauben sollte, durch Kondensation der beiden Komponenten Benzalbrenztraubensäure und Cyclohexylamin bildet. Es zeigt sich vielmehr, daß sowohl Anilin wie auch Cyclohexylamin mit Benzalbrenztraubensäure Reaktionsprodukte ergeben, welche sich *nicht* wie die bisher beschriebenen Kondensationsprodukte hydrieren lassen, also weder Imino- noch Oxyaminosäuren sind. Cyclohexylamin ergibt eine Substanz von der Zusammensetzung der addierten Komponenten, während die aus Anilin erhaltene Substanz ein Kondensationsprodukt beider Komponenten ist.

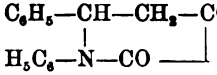
Es ist daher wahrscheinlich, daß sich die Amine in diesem Falle nicht an die CO-Gruppe, sondern an die Doppelbindung der Benzalbrenztraubensäure anlagern, so daß im Fall der Reaktion mit Cyclohexylamin das Additionsprodukt vom Schmelzp. 122° der Zusammensetzung (XIII), mit Anilin jedoch das entsprechende Lactam (XIV) vom

[1]) A. **458**, 204 (1927).

Digitized by Google

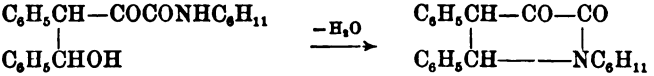
Schmelzp. 163° entsteht. Als Stütze dieser Anschauung kann angeführt werden, daß das Kondensationsprodukt der Formel (XIV) sowohl beim Kochen mit Salzsäure wie auch mit Alkali nicht zu Benzalbrenztraubensäure und Amin hydrolysiert wird, sondern unverändert bleibt.

(XIII)



(XIV)

Zu ähnlichen Verbindungen ist vor kurzem im hiesigen Laboratorium Herr Witte[1]) auch bei der Einwirkung der Phenylbrenztraubensäure auf Benzalcyclohexylamin gelangt. Es bildet sich zunächst ein Kondensationsprodukt der Zusammensetzung (XV), das schon beim Erwärmen mit Wasser in das ebenfalls nicht hydrierbare Lactam (XVI), das Diphenyl-diketo-N-cyclohexyl-pyrrolidin vom Schmelzp. 234 bis 235° übergeht, Versuche über welche später noch ausführlicher berichtet werden soll.



(XV) (XVI)

Dagegen lieferte das Kondensationsprodukt aus Propanalcyclohexylamin und Brenztraubensäure also die XII analog konstituierte Cyclohexyl-imino-propionsäure nach Zusatz molekularer Mengen Benzaldehyd das wohlbekannte Kondensationsprodukt $C_{16}H_{19}O_2N$ vom Schmelzp. 144°, die Cyclohexyl-imino-2-benzal-propionsäure.

Die Reaktion der Brenztraubensäure auf die Schiffschen Basen verläuft also zunächst unter der hydrolytischen Einwirkung dieser Säure unter Bildung der entsprechenden Iminosäuren. Diese Auffassung erklärt noch die Tatsache, daß die Schiffschen Basen mit Brenztraubensäureäthyl*ester* unter gleichen Bedingungen keine Kondensationsprodukte liefern und daß ferner die Bildung dieser Kondensationsprodukte — wenn auch in geringerer Ausbeute —

[1]) Dissertation Hannover (1926), Reaktionen zwischen Phenylbrenztraubensäure und Schiffschen Basen.

Digitized by Google

erfolgt, wenn man an Stelle der Schiffschen Base Aldehyd und Amin mit der Brenztraubensäure zur Kondensation bringt.

Führen wir den Zimtaldehyd, der aus allen mit Hilfe von Benzaldehyd erhaltenen Kondensationsprodukten hergestellt werden kann, aufs neue in die Reaktion ein, indem wir beispielsweise das *Cinnamalamylamin* mit Brenztraubensäure kondensieren, so entsteht die *2-Cinnamal-1-N-amylimino-propionsäure* (XVII) vom Schmelzp. 118°. Dieses Kondensationsprodukt kann entweder durch Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in *partieller* Hydrierung in eine ungesättigte Aminosäure, die *5-Phenyl-1-N-amylamino-pentencarbonsäure* umgewandelt werden, bei welcher noch die Lage der Doppelbindung bestimmt werden muß, oder sie kann unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff in die *5-Phenyl-1-N-amylamino-pentancarbonsäure* (XVIII) überführt werden, aus welcher durch Decarboxylierung mit Fluoren das *5-Phenamyl-amylamin* (XIX), ebenfalls eine sekundäre Base entsteht.

$$\underset{\text{(XVII)}}{C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}C(=NC_5H_{11})COOH}$$

$$\xrightarrow{3H_2} \underset{\text{(XVIII)}}{C_6H_5(CH_2)_4CH(NHC_5H_{11})COOH}$$

$$\xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{(XIX)}}{C_6H_5(CH_2)_4CH_2NHC_5H_{11}}\ .$$

Unter Anwendung der Schiffschen Basen aus Zimtaldehyd einerseits und Äthylamin oder Cyclohexylamin andererseits lassen sich also — und zwar in guten Ausbeuten — die entsprechenden Kondensationsprodukte mit Brenztraubensäure gewinnen, welche als Äthyl- bzw. Cyclohexyl-imino-cinnamal-propionsäure anzusehen sind. Diese Kondensationsprodukte liefern bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff die N-substituierten *5-Phenamyl-amino-carbonsäuren*, die durch Decarboxylierung mit Fluoren oder auch durch direktes Erhitzen die entsprechenden *Amine* liefern, so daß mit diesen Reaktionen ein Weg zum *Aufbau der Aminosäuren* und der entsprechenden *Amine zu ihren um 2 $CH_2$-Gruppen reicheren Homologen* gegeben ist.

Digitized by Google

## Experimenteller Teil.

Teilweise mitbearbeitet von den Herren
*H. Winkeler, W. Winterhalder, K. Warnat, F. Keil, W. Nürnberger* und *H. Brand.*

### α-Aminosäuren und sekundäre Amine aus den Kondensationsprodukten von Schiffschen Basen mit Brenztraubensäure.

*3-Phenpropyl-cyclohexylamin.*

a) *Durch Decarboxylieren der 3-Phenyl-cyclohexylaminobuttersäure.*[1])

5,2 g 3-Phenyl-1-N-cyclohexylaminobuttersäure, hergestellt durch katalytische Hydrierung des Kondensationsproduktes $C_{16}H_{19}O_2N$ aus Benzalcyclohexylamin und Brenztraubensäure[2]), wurden in 50 g Chinolin suspendiert, langsam auf 220° erhitzt, wobei nach 15 Minuten Lösung unter Kohlensäureentwicklung eintrat. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure ging das Chinolin in Lösung, während das schwer lösliche Hydrochlorid der Base auskrystallisierte und aus Wasser umgelöst, bei 217—218° schmilzt. Ausbeute 4 g = 80 Proc. d. Th.

0,1217 g Subst.: 0,3170 g $CO_2$, 0,1009 g $H_2O$. — 0,2030 g Subst.: 9,8 ccm N (19°, 767 mm). — 0,1100 g Subst.: 0,0625 g AgCl.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{24}NCl$ (254,5) | Ber. | C 71,0 | H 9,5 | N 5,5 | Cl 14,0 |
| | Gef. | „ 71,1 | „ 9,3 | „ 5,6 | „ 14,1. |

Decarboxyliert man die Aminosäure mit Fluoren bei 230° und zieht die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser aus, so erhält man das schwerlösliche Hydrochlorid ebenfalls in sehr guter Ausbeute. Das Amin, aus dem Hydrochlorid freigemacht, siedet bei 12 mm und 169—171°. Mit Nitrobenzoylchlorid in alkalischer Lösung geschüttelt, wurde eine Nitrobenzoylverbindung erhalten, die aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzp. 106—107° zeigt. Mit alkoholischer Pikrolonsäure wurde ein gelbes Pikrolonat erhalten, das aus Alkohol krystallisiert, bei 217—218° schmilzt.

---

[1]) A. 453, 197 (1927).
[2]) A. Skita u. C. Wulff, B. 59, 2683 (1926).

Digitized by Google

b) *Durch Reduktion von Cinnamal-cyclohexylamin.*

*Cinnamal-cyclohexylamin.* 9 g = $^1/_{11}$ Mol Cyclohexylamin wurden in kleinen Portionen unter starker Kühlung in die molekulare Menge Zimtaldehyd eingetragen, wobei unter Wasserabscheidung und Erwärmung Trübung eintrat. Nach kurzem Stehen wurde das Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und destilliert. Siedepunkt$_{12}$ 180—185°. Ausbeute 16,5 g = 85 Proc. d. Th.

0,1746 g Subst.: 0,5400 g $CO_2$, 0,1108 g $H_2O$. — 0,2335 g Subst.: 13,8 ccm N (19°, 758 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{19}N$ (213) | Ber. | C 84,51 | H 8,92 | N 6,57 |
| | Gef. | „ 84,37 | „ 9,02 | „ 6,75. |

*3-Phenpropyl-cyclohexylamin.* 20 g frisch destilliertes Cinnamal-cyclohexylamin und 5 ccm Eisessig wurden mit einer konz. Platinlösung reduziert, welche durch vorheriges Schütteln mit Wasserstoff aus 100 ccm kolloider Platinlösung (0,5 g Platin und 0,5 g Gelatine) und Platinchlorwasserstoffsäure (enthaltend 0,5 g Platin und 1 g Gummi-arabicum) hergestellt war. Nach Vereinigung beider Lösungen wurde bei Zimmertemperatur unter 3 Atm. Überdruck hydriert, wobei nach $2^1/_2$ Stunden unter Aufnahme von 4,74 Liter Wasserstoff (ber. 4,5 Liter) eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte.

Nach Zusatz von 20 ccm konz. Salzsäure wurde das Platin ausgeflockt, wobei sich auch das schwerlösliche Hydrochlorid der Base als weiße Krystallmasse mit abschied. Es wurde mit heißem Wasser aufgenommen und vom Platin abfiltriert und schied sich beim Erkalten der Lösung in großen Krystallen vom Schmelzp. 127—128° ab. Ausbeute 12 g = 50 Proc. d. Th.

Das daraus hergestellte Amin vom Siedep.$_{12}$ 169—171° zeigte bei der Analyse folgende Werte:

0,1326 g Subst.: 0,4020 g $CO_2$, 0,1280 g $H_2O$. — 0,0960 g Subst.: 5,6 ccm N (20°, 738 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{23}N$ (217) | Ber. | C 82,9 | H 10,6 | N 6,4 |
| | Gef. | „ 82,7 | „ 10,8 | „ 6,5. |

Mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung lieferte das Amin ein Öl, das sich durch die Liebermannsche Reaktion als Nitrosoverbindung erwies.

Digitized by Google

*Nitrobenzoylverbindung.* Krystalle aus Alkohol vom Schmelzpunkt 106—107°.

0,1556 g Subst.: 10,6 ccm N (15°, 753 mm).

$C_{22}H_{26}O_5N_2$ (366) Ber. N 7,6 Gef. N 7,8.

Das Pikrolonat hergestellt durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Hydrochlorids mit Pikrolonsäure schmilzt aus Alkohol krystallisiert, bei 217—218°.

0,1820 g Subst.: 0,4149 g $CO_2$, 0,1075 g $H_2O$. — 0,1047 g Subst.: 13,3 ccm N (15°, 753 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{25}H_{31}O_5N_5$ (481) | Ber. | C 62,4 | H 6,5 | N 14,6 |
| | Gef. | „ 62,4 | „ 6,6 | „ 14,7. |

*3-Phenpropyl-äthylamin.*

*1-Äthylimino-2-benzal-propionsäure.* 13 g ($^1/_{10}$ Mol) Benzaläthylamin[1]) wurden in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung mit 8,8 g Brenztraubensäure ($^1/_{10}$ Mol) zusammengegeben. Nach kurzem Stehen hatte sich die Reaktionsflüssigkeit unter Gelbfärbung verdickt und erstarrte zu einem Krystallbrei, der nach dem Absaugen der Mutterlauge und Waschen mit Alkohol–Äther als feine, weiße Krystallmasse in Mengen von 15 g gewonnen wurde. Ausbeute 70 Proc. d. Th. Schmelzp. 133—134°.

0,1410 g Subst.: 0,3655 g $CO_2$, 0,0819 g $H_2O$. — 0,0994 g Subst.: 5,9 ccm N (20°, 758 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{13}O_2N$ (203) | Ber. | C 70,9 | H 6,5 | N 6,8 |
| | Gef. | „ 70,7 | „ 6,5 | „ 6,8. |

*3-Phenyl-1-N-äthylaminobuttersäure.* Durch katalytische Hydrierung, welche in gleicher Weise wie die 1-Cyclohexylimino-2-benzal-propionsäure aus Benzal-cyclohexylamin und Brenztraubensäure verlief[2]), wurde unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff eine Aminosäure der Zusammensetzung $C_{12}H_{17}O_2N$ vom Schmelzp. 250° erhalten, welche in Ligroin, Äther und Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Säuren und Basen löslich ist. Das Hydrochlorid zeigt den Schmelzpunkt 198—199°.

0,1962 g Subst.: 0,0621 g AgCl.

$C_{12}H_{18}O_2NCl$ (243,5) Ber. Cl 14,6 Gef. Cl 14,5.

---

[1]) Zaunschirm, A. 245, 282 (1888). [2]) S. vorl. Abhandlung.

Digitized by Google

Die aus dem Hydrochlorid erhaltene 3-Phenyl-1-N-äthyl-aminobuttersänre ergab bei der Analyse folgende Werte:

0,1254 g Subst.: 0,3199 g $CO_2$, 0,0919 g $H_2O$. — 0,1646 g Subst.: 9,3 ccm N (19°, 758 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{17}O_2N$ (207) | Ber. C 69,6 | H 8,4 | N 6,7 |
| | Gef. „ 69,6 | „ 8,3 | „ 6,5. |

*Decarboxylierung.* 4 g dieser Aminosäure durch Erhitzen mit 40 g Fluoren auf 230° decarboxyliert, ergaben 2,4 g = 80 Proc. d. Th., einer Base vom Siedep.$_{10}$ 118—120°, deren Hydrochlorid aus Alkohol–Äther krystallisiert, den Schmelzp. 145° zeigt.

Durch *Hydrierung von Cinnamal-äthylamin*, dessen Herstellung analog der des vorbeschriebenen Cinnamal-cyclohexylamins erfolgte, wurde ein Amin erhalten, welches in seinem Siedepunkt und dem Schmelzpunkt seines Platinchloriddoppelsalzes von 132—134° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[1]) sich als *3-Phenpropyl-äthylamin* erwies, womit diese Base, deren Hydrochlorid bei 145° schmilzt, mit der durch Decarboxylierung der 3-Phenyl-1-N-äthylamino-propionsäure erhaltenen Base als identisch erkannt wurde.

*Überführung der Benzal-iminosäuren in substituierte Acroleïne.*

24 g l-Äthylimino-2-benzalpropionsäure (Schmelzp. 133 bis 134°) in 150 g Glycerin suspendiert, wurden langsam auf 140° erwärmt, wobei zunächst Rotfärbung eintrat und sodann Kohlensäureabspaltung erfolgte, die nach 1 Stunde beendet war. Die dunkelrote Lösung wurde in Wasser eingetragen und nach dem Zufügen von Salzsäure mit Wasserdampf behandelt, wobei ein Öl vom typischen Geruch des *Zimtaldehyds* überging, während als Rückstand eine harzige Masse verblieb. Zur Identifizierung wurde der Aldehyd durch Behandeln mit p-Nitrobenzalhydrazin in Alkohol in das p-Nitrobenzal-zimtaldazin (Schmelzp. 169°) überführt. Bei gleicher Behandlung von 28 g l-Äthylimino-2-anisal-propionsäure (Schmelzp. 122°) aus Anisaläthylamin

[1]) Andree, B. 35, 421 (1902).

Digitized by Google

und Brenztraubensäure wurden 2 g eines Öls vom Siedepunkt$_{12}$ 173—176° erhalten, welches bei der Analyse die Zahlen des *3-Methoxy-zimtaldehyds* zeugte. Ausbeute 9 Proc. d. Th.

0,2033 g Subst.: 0,5536 g $CO_2$, 0,1127 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{10}O_2$ (162) | Ber. C 74,1 | H 6,2 |
| | Gef. „ 74,3 | „ 6,2. |

*Hydrolytische Überführung der Iminopropionsäuren in Brenztraubensäuren.*

Erwärmt man 1 g Äthylimino-2-benzal-propionsäure vom Schmelzp. 133—134° mit 20 ccm verdünnter Salzsäure, so scheidet sich zunächst ein Öl ab. Bringt man dieses nach Wasserzusatz durch Erhitzen in Lösung, so krystallisieren beim Erkalten Krystallblättchen aus, die bei 52° Wasser verlieren und wasserfrei bei 57° schmelzen. Diese Krystalle sind indentisch mit der Benzalbrenztraubensäure, hergestellt durch die alkalische Kondensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure[1]), die denselben Schmelzpunkt zeigt, denn sie gaben, mit ihr gemischt, keinen Depressionsschmelzpunkt. Bei analoger Behandlung von Amyl- bzw. Cyclohexylimino-2-benzalpropionsäure mit Salzsäure wurde ebenfalls Benzalbrenztraubensäure erhalten. Die Hydrolyse der Anisal-äthylimino-propionsäure aus Anisal-äthylamin und Brenztraubensäure lieferte Anisalbrenztraubensäure[2]) und die in gleicher Weise durchgeführte Hydrolyse der Piperonal-amyl-imino-propionsäure, die bei 158° schmelzende Piperonalbrenztraubensäure.[3]) Die Ausbeuten an Benzalbrenztraubensäuren sind gut und betragen in allen Fällen mindestens 80 Proc. d. Th.

*Benzalbrenztraubensäure und Cyclohexylamin.*

9 g entwässerte Benzalbrenztraubensäure vom Schmelzpunkt 57° wurden gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol und

[1]) E. Erlenmeyer jr., B. **36**, 2527 (1903).
[2]) Bonganet, A. ch. [8] **14**, 181.
[3]) E. Erlenmeyer jr., B. **36**, 2527 (1903).

Digitized by Google

tropfenweise unter Kühlung mit 5 g Cyclohexylamin und 20 ccm Alkohol versetzt. Hierbei scheidet sich alsbald eine in Wasser leicht lösliche Substanz aus, die sich aus Alkohol unter Ätherzusatz leicht krystallisieren läßt und eine grünlich-gelbe Farbe zeigt. Ausbeute 14 g = 90 Proc. d. Th. Schmelzp. 122°.

0,1650 g Subst.: 0,4242 g $CO_2$, 0,1162 g $H_2O$. — 0,0513 g Subst.: 2,3 ccm N (18°, 757 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{21}O_3N$ (275) | Ber. C 69,8 | H 7,6 | N 5,1 |
| | Gef. „ 70,1 | „ 7,8 | „ 5,4. |

Die Substanz ist auch in Alkohol und Chloroform leicht löslich, liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Benzalbrenztraubensäure, ist in Alkali löslich und spaltet bei längerem Stehen in alkalischer Lösung Cyclohexylamin ab. Die Versuche, diese Substanz zu hydrieren, waren bisher ohne Erfolg.

*Benzalbrenztraubensäure und Anilin.*

5 g Benzalbrenztraubensäure wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 3 g Anilin in 20 ccm Alkohol versetzt. Fast augenblicklich schied sich ein gelbes Kondensationsprodukt aus, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 163° zeigt. Die feinen, weißen Nadeln verändern sich nicht beim Erwärmen mit Salzsäure und Alkali. Versuche, diese Substanzen zu hydrieren, sind nicht geglückt. Ausbeute 7 g = 90 Proc. d. Th.

*α-β-Dikeio-α'-phenyl-N-phenyl-pyrrolidin.*

0,1663 g Subst.: 0,4636 g $CO_2$, 0,0808 g $H_2O$. — 0,1450 g Subst.: 7 ccm N (19°, 749 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{13}O_2N$ (251) | Ber C 76,5 | H 5,2 | N 5,6 |
| | Gef. „ 76,2 | „ 5,4 | „ 5,6. |

*Phenyl-brenztraubensäure und Benzal-cyclohexylamin.*

8,2 g ($^1/_{20}$ Mol) Phenyl-brenztraubensäure, hergestellt nach Erlenmeyer jr.[1]) wurden in Alkohol gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 9,4 g ($^1/_{20}$ Mol) Benzalcyclohexylamin

[1]) Ber. **33**, 3002 (1900).

Digitized by Google

in 50 ccm Alkohol versetzt. Nach etwa $^1/_4$ Stunde trat Trübung ein und nach 2 Stunden war das Reaktionsgemisch zu einem weißen Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und mit Alkohol–Äther ausgewaschen wurde, Schmelzp. 114 bis 115°. Ausbeute 14 g = 80 Proc. d. Th. Das *N-Cyclohexylamid der α-Oxo-β,γ-diphenyl-γ-oxybuttersäure* ist in den meisten Lösungsmitteln völlig unlöslich.

0,1472 g Subst.: 0,4058 g $CO_2$, 0,0976 g $H_2O$. — 0,1867 g Subst.: 6,7 ccm N (20°, 756 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{25}O_3N$ (351,3) | Ber. C 75,2 | H 7,2 | N 4,0 |
| | Gef. „ 75,2 | „ 7,4 | „ 4,2. |

*α,β-Diketo-α′,β′-diphenyl-N-cyclohexyl-pyrrolidin.*

17,5 g ($^1/_{20}$ Mol) des N-Cyclohexylamids der α-Oxy-β,γ-diphenyl-γ-oxybuttersäure wurden fein gepulvert und mit verdünnter Salzsäure langsam zum Sieden erhitzt. Nach vorübergehender Ölausscheidung schieden sich Krystalle ab. Nach dem Abfiltrieren wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Die Substanz ist in Alkohol und Äther schwer löslich, in Aceton und Eisessig sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 234—235°. Ausbeute 75 Proc. d. Th.

0,2104 g Subst.: 0,6113 g $CO_2$, 0,1325 g $H_2O$. — 0,2921 g Subst.: 10,9 ccm N (20°, 753 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{23}O_2N$ (333) | Ber. C 79,2 | H 7,0 | N 4,2 |
| | Gef. „ 79,3 | „ 7,0 | „ 4,3. |

*α,β-Diäthoxy-α′,β′-diphenyl-N-cyclohexyl-pyrrol.*

11,1 g ($^1/_{30}$ Mol) des α,β-diketo-α′β′-diphenyl-N-cyclohexylpyrrolidins wurden in alkoholische Kalilauge eingetragen. Der Alkohol wurde im Vakuum verdunstet und es hinterblieb das Dikaliumsalz des α,β-Dioxy-α′,β′-diphenyl-N-cyclohexylpyrrols. Da das gelb gefärbte Rohprodukt schwer zu reinigen ist, wurde es mehrere Stunden mit einem Überschuß von Jodäthyl am Rückflußkühler gekocht. Nach 2 Stunden war die Äthylierung beendet, das Jodkali wurde abfiltriert und das unverbrauchte Jodäthyl abgedampft. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weiße Krystallnadeln erhalten vom Schmelzp. 155

Digitized by Google

bis 156°. Die Ausbeute betrug 65 Proc. d. Th. Die Substanz ist in Äther schwer, in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig leicht löslich.

0,2255 g Subst.: 0,6613 g $CO_2$, 0,1596 g $H_2O$. — 0,2428 g Subst.: 7,9 ccm N (20°, 759 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{26}H_{31}O_2N$ (389,4) | Ber. C 80,2 | H 8,0 | N 3,6 |
| | Gef. „ 80,0 | „ 7,9 | „ 3,8. |

## Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyclohexylimino-propionsäure.

14 g = $^1/_{10}$ Mol Propanal-cyclohexylamin wurden in alkoholischer Lösung unter Eiskühlung tropfenweise mit einer alkoholischen Lösung von 8,8 g Brenztraubensäure versetzt, wobei unter schwacher Gelbfärbung ein starker Geruch nach Propionaldehyd auftrat. Nach 1 Stunde wurde der sich dunkler färbenden Lösung die molekulare Menge Benzaldehyd (10,6 g) zugesetzt, worauf sich nach einigem Stehen ein Krystallbrei abschied, der abgesaugt wurde. Schmelzp. 143—144°. In seinem chemischen Verhalten gleicht diese Substanz völlig der *Cyclohexylimino-2-benzal-propionsäure* und gab auch mit dieser keinen Depressionsschmelzpunkt. Die Ausbeute ist nicht sehr befriedigend, da die Substanz zunächst schmierig ausfällt und beim Reinigen viel verloren geht.

### *3-Phenyl-1-N-cyclohexylaminobuttersäure aus 3-Phenyl-1-brombuttersäure und Cyclohexylamin.*

5 g 3-Phenyl-brombuttersäure ($^1/_{50}$ Mol), hergestellt nach E. Fischer und W. Schmitz[1]) aus Brom-äthylbenzol und Natriummalonester, wurden mit der 3fach molekularen Menge Cyclohexylamin und 50 ccm Alkohol auf 130° im Bombenrohr erhitzt. Die nach 6stündigem Erhitzen abgeschiedenen Krystalle, welche in Ausbeute von 2 g = 40 Proc. d. Th. erhalten wurden, zeigen aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzp. 244°.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

0,1557 g Subst.: 0,4222 g $CO_2$, 0,1241 g $H_2O$. — 0,2200 g Subst.: 10,5 ccm N (22°, 736 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{23}O_2N$ (261) | Ber. C 73,6 | H 8,8 | N 5,4 |
| | Gef. „ 73,9 | „ 8,9 | „ 5,5. |

Durch Behandeln der methylalkoholischen Lösung mit Salzsäuregas wurde der Methylester vom Siedep.$_{12}$ 215—217° erhalten.

0,1683 g Subst.: 0,4535 g $CO_2$, 0,1423 g $H_2O$. — 0,1134 g Subst.: 5,24 ccm N (16°, 761 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{25}O_2N$ (275) | Ber. C 74,2 | H 9,1 | N 5,1 |
| | Gef. „ 74,0 | „ 9,5 | „ 5,4. |

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Methylesters schied sich dessen Hydrochlorid vom Schmelzp. 148° ab. Eine Mischprobe mit dem Hydrochlorid des Methylesters der durch Hydrierung aus dem Kondensationsprodukt von Benzalcyclohexylamin und Brenztraubensäure erhaltenen Aminosäure zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Die Nitrosoverbindung des Methylesters schmilzt bei 63°.

*3-Cyclohexyl-1-N-cyclohexylaminobuttersäure.*

$C_6H_{11}CH_2CH_2CH(NHC_6H_{11})COOH$.

20 g 3-Phenyl-1-N-cyclohexylaminobuttersäure vom Schmelzp. 250° wurden in 80 ccm Eisessig suspendiert, in 40 ccm einer kolloiden Platinlösung (0,2 g Pt und 0,2 g Gelatine) und 0,8 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure bei 3 Atm. Überdruck und 45° hydriert, wobei die für 3 Mol Wasserstoff berechnete Menge von 8,7 Liter in 5 Stunden aufgenommen war. Die ausgefallene Substanz wird von dem Platin durch Auskochen mit 90-proz. Essigsäure abgetrennt und auch aus diesem Lösungsmittel krystallisiert. Ausbeute 8 g, Schmelzp. 265°.

0,1460 g Subst.: 0,3833 g $CO_2$, 0,1439 g $H_2O$. — 0,1015 g Subst.: 4,7 ccm N (20°, 761 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{29}O_2N$ (267) | Ber. C 71,9 | H 10,9 | N 5,2 |
| | Gef. „ 71,6 | „ 11,0 | „ 5,4. |

Äthylester Siedep.$_{11}$ 198—199°.

Digitized by Google

0,0881 g Subst.: 0,2355 g $CO_2$, 0,0888 g $H_2O$. — 0,1005 g Subst.: 4,25 ccm N (16°, 761 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{23}O_2N$ (295) | Ber. C 73,2 | H 11,2 | N 4,7 |
| | Gef. „ 72,9 | „ 11,3 | „ 4,9. |

*3-Phenpropyl-amylamin.*

*1-Amyl-imino-2-benzal-propionsäure.* 8,7 g = $^1/_{20}$ Mol Benzalamylamin[1]) und 4,4 g Brenztraubensäure wurden in alkoholischer Lösung unter guter Kühlung in kleinen Portionen zusammengefügt, wobei sich in etwa $^3/_4$ Stunden eine Krystallmasse abschied. Nach dem Absaugen der Mutterlauge verblieb diese, gewaschen mit Alkohol und Äther, als eine weiße Krystallmasse zurück. Schmelzp. 136° unter Zersetzung. Ausbeute 11 g = 85 Proc. d. Th.

0,1934 g Subst.: 0,5219 g $CO_2$, 0,1365 g $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{15}H_{19}O_2N$ (245) | Ber. C 73,5 | H 7,7 |
| | Gef. „ 73,6 | „ 7,9. |

*3-Phenyl-1-N-amylamino-buttersäure.* 15 g dieses Kondensationsproduktes wurden suspendiert in 100 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser und unter Zusatz von 60 ccm einer kolloiden Platinlösung (0,5 g Pt und 0,5 g Gelatine) und 0,5 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure bei 3 Atm. Überdruck und Zimmertemperatur hydriert. Das Reaktionsprodukt wurde, wie vorher beschrieben, durch Essigsäure aus dem Platin herausgelöst und aus Eisessig krystallisiert. Kleine, weiße Krystalle vom Schmelzp. 216—218° in Ausbeute von 10 g = 70 Proc. d. Th.

0,1304 g Subst.: 0,3438 g $CO_2$, 0,1090 g $H_2O$. — 0,1522 g Subst.: 7,5 ccm N (15°, 760 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{23}O_2N$ (249) | Ber. C 72,3 | H 9,2 | N 5,6 |
| | Gef. „ 71,9 | „ 9,3 | „ 5,8. |

*3-Phenpropyl-amylamin.* 4 g 3-Phenyl-1-N-amylamino-buttersäure wurden, mit Fluoren gemischt, auf 220—230° erhitzt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze pulverisiert und mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Weiße Blättchen

[1]) Schiff, A. 140, 93 (1866).



Digitized by Google

aus Alkohol vom Schmelzp. 215° in Ausbeute von 70 Proc. der Theorie.

0,2005 g Subst.: 0,5109 g $CO_2$, 0,1810 g $H_2O$. — 0,1626 g Subst.: 8,3 ccm N (16°, 763 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{24}NCl$ (241) | Ber. C 69,7 | H 9,9 | N 5,8 |
| | Gef. „ 69,5 | „ 10,1 | „ 5,9. |

### *3-p-Tolyl-propyl-amylamin.*

*2-Tolyliden-1-amylimino-propionsäure.* 12 g p-Toluylaldehyd und 8,8 g Amylamin (je $^1/_{10}$ Mol) gaben unter Kühlung in kleinen Portionen zusammengebracht, unter Wasserabscheidung das bei 12 mm und 134° destillierende *p-Tolyliden-amylamin* in Ausbeute von 17 g = 90 Proc. der Theorie.

0,1815 g Subst.: 0,5493 g $CO_2$, 0,1675 g $H_2O$. — 0,2440 g Subst.: 16 ccm N (18°, 764 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{19}N$ (189) | Ber. C 82,5 | H 10,1 | N 7,4 |
| | Gef. „ 82,5 | „ 10,3 | „ 7,6. |

20 g dieser Schiffschen Base und 8,8 g Brenztraubensäure (je $^1/_{10}$ Mol) in alkoholischer Lösung unter guter Kühlung vereinigt, ergaben einen fast weißen Stoff vom Schmelzp. 130°.

0,1609 g Subst.: 0,4357 g $CO_2$, 0,1200 g $H_2O$. — 0,2002 g Subst.: 9,5 ccm (20°, 757 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{21}O_2N$ (259) | Ber. C 74,1 | H 8,2 | N 5,4 |
| | Gef. „ 73,9 | „ 8,4 | „ 5,4. |

*p-Tolylidenbrenztraubensäure.* Mit wenig verdünnter Salzsäure erhitzt, liefert diese Iminosäure gelbe Blättchen, die aus Wasser umkrystallisiert bei 123° schmelzen.

0,1472 g Subst.: 0,3738 g $CO_2$, 0,0715 g $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| $C_{11}H_{10}O_2$ (190) | Ber. C 69,5 | H 5,2 |
| | Gef. „ 69,3 | „ 5,4. |

*3-p-Tolyl-1-N-amylaminobuttersäure.* 10 g Iminosäure wurden in 100 ccm 50-proc. Alkohol suspendiert nach Zusatz von 40 ccm kolloider Platinlösung (0,2 g Pt auf 0,2 g Gelatine) und 0,5 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure der Hydrierung unterworfen, wobei bei 3 Atm. Überdruck und Zimmertemperatur 1,86 Liter (ber. 1,9 Liter) Wasserstoff aufgenommen wurden.

Das Reaktionsprodukt wurde, wie vorher beschrieben, isoliert und aus 90-proc. Essigsäure krystallisiert. Es zeigte den Schmelzp. 232°, Ausbeute 6 g = 60 Proc. d. Th.

Digitized by Google

0,2044 g Subst.: 0,5457 g $CO_2$, 0,1767 g $H_2O$. — 0,1739 g Subst.: 8,8 ccm N (20°, 754 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{25}O_2N$ (263) | Ber. | C 73,0 | H 9,5 | N 5,3 |
| | Gef. | „ 72,8 | „ 9,7 | „ 5,8. |

*3-p-Tolyl-propyl-amylamin.* 10 g der sekundären Aminosäure vom Schmelzp. 232° wurden mit 60 g Fluoren innig gemischt und bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung aus 210—220° erhitzt. Die nach dem Erkalten gepulverte Schmelze wurde mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Hydrochlorid aus Wasser krystallisiert. Schmelzp. 213°.

0,1479 g Subst.: 0,0842 g AgCl.

$C_{15}H_{26}NCl$ (255,5) Ber. Cl 13,9 Gef. Cl 14,1.

Die freie Base siedet unter 13 mm bei 154—155°.

0,2012 g Subst.: 0,6065 g $CO_2$, 0,2070 g $H_2O$. — 0,2381 g Subst.: 13,5 ccm N (17°, 753 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{25}N$ (219) | Ber. | C 82,2 | H 11,4 | N 6,4 |
| | Gef. | „ 82,2 | „ 11,5 | „ 6,5. |

Mit Nitrobenzoylchlorid in alkalischer Lösung geschüttelt, ergab die Base eine Nitrobenzoylverbindung, welche aus Aceton krystallisiert den Schmelzp. 225° zeigt.

### *3-p-Anisyl-1-N-äthylamino-buttersäure.*

*1-Äthylimino-2-anisal-propionsäure.* Je $^1/_{10}$ Mol Anisaläthylamin[1]) und Brenztraubensäure wurden in Alkohol kondensiert. Das hellgelb gefärbte Reaktionsprodukt färbt sich besonders am Licht nach einiger Zeit dunkel. Es zeigt den Schmelzp. 122° unter Zersetzung.

0,3136 g Subst.: 17,3 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$ (233) Ber. N 6,0 Gef. 6,3.

*3-Anisyl-1-N-äthylaminobuttersäure.* 12 g dieses Kondensationsproduktes, gelöst in 100 ccm Alkohol, wurden unter Zusatz von 20 ccm kolloider Platinlösung (0,1 g Pt und 0,1 g Gelatine) und 0,5 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur unter 1 Atm. Überdruck mit Wasserstoff behandelt, wobei 2,45 Liter (Ber. 2,4 Liter) aufgenommen wurden.

Die Aminosäure wurde durch Ausziehen mit 80-proc. Alkohol in Ausbeute von 5 g = 40 Proc. d. Th. gewonnen. Sie zeigt den Schmelzpunkt 225°.

0,1212 g Subst.: 0,2926 g $CO_2$, 0,0888 g $H_2O$. — 0,1374 g Subst.: 7,25 ccm N (20°, 768 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{19}O_2N$ (237) | Ber. | C 65,8 | H 8,0 | N 5,9 |
| | Gef. | „ 65,9 | „ 8,2 | „ 6,1. |

[1]) Andree, B. 35, 421 (1902).



Digitized by Google

*3-Piperonyl-propyl-amylamin.*

*Piperonal-amylamin*, erhalten durch Zusammenfügen der beiden Komponenten, zeigt den Schmelzp. 36°, Siedep.$_{25}$ 210—215°.

0,1936 g Subst.: 0,5092 g $CO_2$, 0,1377 g $H_2O$. — 0,2852 g Subst.: 12,8 ccm N (17°, 761 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{17}O_2N$ (219) | Ber. | C 71,2 | H 7,7 | N 6,4 |
| | Gef. | „ 71,7 | „ 7,9 | „ 6,4. |

Die *1-Amylimino-2-piperonal-propionsäure* aus Piperonalamylamin und Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung ist schwach gelb und schmilzt bei 135° unter Zersetzung.

0,1603 g Subst.: 0,3905 g $CO_2$, 0,0967 g $H_2O$. — 0,1494 g Subst.: 6,1 ccm N (20°, 762 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{19}O_4N$ (289) | Ber. | C 66,4 | H 6,6 | N 4,8 |
| | Gef. | „ 66,4 | „ 6,8 | „ 4,8. |

*Aminosäure.* $^1/_{10}$ Mol = 15 g dieses Kondensationsproduktes in 100 ccm Alkohol suspendiert, wurden unter Zusatz von 80 ccm kolloider Platinlösung (0,4 g Pt und 0,4 g Gelatine) und 0,6 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure bei 3 Atm. Überdruck in 3 Stunden bei Zimmertemperatur hydriert, wobei 2,4 Liter Wasserstoff (Ber. 2,45 Liter) aufgenommen wurden. Die aus 80-proc. Essigsäure krystallisierte 3-Piperonyl-1-N-amylaminobuttersäure wurde in Ausbeute von 8 g erhalten und zeigt den Schmelzp. 230—231°.

0,1508 g Subst.: 0,3644 g $CO_2$, 0,1095 g $H_2O$. — 0,2716 g Subst.: 12,5 ccm N (17°, 740 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{23}O_4N$ (293) | Ber. | C 65,5 | H 7,8 | N 4,8 |
| | Gef. | „ 65,8 | „ 8,1 | „ 5,1. |

*3-Piperonyl-propyl-amylamin.* 8 g Aminosäure wurden mit 50 g Fluoren auf 230° erhitzt, wobei die Decarboxylierung in 10 Minuten beendet war. Die erkaltete Schmelze wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und das leicht wasserlösliche Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 203° aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1327 g Subst.: 0,3066 g $CO_2$, 0,1010 g $H_2O$. — 0,1931 g Subst.: 8,9 ccm N (18°, 753 mm). — 0,1115 g Subst.: 0,0555 g AgCl.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{24}O_2NCl$ (286) | Ber. | C 62,9 | H 8,4 | N 4,9 | Cl 12,6 |
| | Gef. | „ 63,0 | „ 8,5 | „ 5,3 | „ 12,3. |

Der Siedepunkt der freien Base wurde bei 12 mm und 196° gefunden. Ihr Pikrat schmilzt bei 128°.

## Aufbau der Aminosäuren und Amine.

*Substituierte Imino-2-cinnamal-propionsäuren.*

*Amylimino-2-cinnamal-propionsäure.* Durch Kondensation von 66,0 g Zimtaldehyd ($^1/_2$ Mol) und 34,6 g Amylamin

Digitized by Google

($^1/_2$ Mol) im vierfachen Volumen Äther gelöst, erhält man unter Abscheidung von Wasser in 90-proc. Ausbeute das *Cinnamalamylamin*; die Schiffsche Base ist nach Abdunsten des Äthers schon nahezu rein.

20 g ($^1/_{10}$ Mol) Cinnamalamylamin und 8,8 g Brenztraubensäure ($^1/_{10}$ Mol) ergaben in drei bis vierfachen Volumen Alkohol kondensiert, in 90-proc. Ausbeute eine gelbe Substanz vom Schmelzp. 136—138°.

0,2305 g Subst.: 0,6330 g $CO_2$, 0,1607 g $H_2O$. — 0,1467 g Subst.: 6,5 ccm N (18°, 755 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{21}O_3N$ (277) | Ber. | C 75,8 | H 7,7 | N 5,2 |
| | Gef. | „ 74,9 | „ 7,8 | „ 5,2. |

Der Körper ist empfindlich gegen Licht und Wärme, verhält sich, chemischen Einwirkungen ausgesetzt, analog wie die Benzal-cyclohexylimino-propionsäure. So ging er bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure in die Cinnamal-brenztraubensäure[1]) über, die aus Wasser in gelben Krystallen vom Schmelzp. 74—75° erhalten wurde.

*1-Äthylimino-2-cinnamal-propionsäure.* 15,9 g ($^1/_{10}$ Mol) Cinnamaläthylamin gaben mit 8,8 g Brenztraubensäure ($^1/_{10}$ Mol) kondensiert, 13 g dieser Säure vom Schmelzp. 151—152°.

0,2033 g Subst.: 0,5457 g $CO_2$, 0,1199 g $H_2O$. — 0,1542 g Subst.: 8,0 ccm N (19°, 758 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{15}O_3N$ (229) | Ber. | C 73,4 | H 6,5 | N 6,1 |
| | Gef. | „ 73,2 | „ 6,6 | „ 6,0. |

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstand aus dieser Verbindung ebenfalls leicht die Cinnamalbrenztraubensäure.

*1-Cyclohexylimino-2-cinnamal-propionsäure.* Durch Kondensation von 19 g ($^1/_{10}$ Mol) Cinnamal-cyclohexylamin und 8,8 g ($^1/_{10}$ Mol) Brenztraubensäure erhält man ein gelbes Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 145° in einer Ausbeute von 50 Proc. d. Th.

0,1096 g Subst.: 0,3029 g $CO_2$, 0,0760 g $H_2O$. — 0,1462 g Subst.: 6,3 ccm N (21°, 754 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{21}O_3N$ (283) | Ber. | C 75,4 | H 7,7 | N 4,9 |
| | Gef. | „ 75,3 | „ 7,7 | „ 4,9. |

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure lieferte auch diese Substanz leicht die Cinnamalbrenztraubensäure.

---

[1]) E. Erlenmeyer jr., B. **36**, 225 (1903).

Digitized by Google

*Hydrierung der substituierten 1-Imino-2-cinnamalpropionsäuren.*

*Partielle Hydrierung der 1-Amylimino-2-cinnamal-propionsäure zur 5-Phenyl-1-N-amylaminopenten-carbonsäure.* 14 g ($^1/_{20}$ Mol) 1-N-Amylimino-2-cinnamal-propionsäure vom Schmelzp. 136—138° wurden unter Zusatz von 50 ccm kolloider Platinlösung (0,25 g Pt und 0,25 g Gelatine) und 0,3 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure bei 20° und 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Die Absorption erfolgte zunächst sehr schnell und kam nach einer Aufnahme von 2,4 Liter, das ist die für 2 Mol Wasserstoff berechnete Menge zum Stillstand. Die mit dem Platin ausgefällte Substanz zeigte, aus Eisessig krystallisiert, den Schmelzp. 213°.

0,1315 g Subst.: 0,3580 g $CO_2$, 0,1110 g $H_2O$. — 0,1722 g Subst.: 7,7 g ccm N (20°, 756 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{25}O_2N$ (275) | Ber. | C 74,2 | H 9,1 | N 5,1 |
| | Gef. | „ 74,3 | „ 9,3 | „ 5,2. |

*5-Phenyl-1-N-amylamino-pentan-carbonsäure.* 12 g 1-N-Amylimino-2-cinnamal-propionsäure vom Schmelzp. 136—138° wurden, suspendiert in 100 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser, unter Zusatz von 60 ccm einer kolloiden Platinlösung (0,3 g Pt und 0,3 g Gelatine) und 0,5 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur bei 3 Atm. Überdruck der katalytischen Hydrierung unterworfen. Im Verlaufe von 30 Minuten wurde die für 2 Mol berechnete Menge von 2,5 Litern aufgenommen. Die Absorption des 3. Mols Wasserstoff erfolgte im Verlaufe weiterer 2 Stunden.

Der Körper war mit dem Platin ausgefallen und zeigt nach Krystallisation aus Eisessig oder Alkohol den Schmelzpunkt 214—216°.

0,1239 g Subst.: 0,3357 g $CO_2$, 0,1205 g $H_2O$. — 0,1203 g Subst.: 5,5 ccm N (18°, 750 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{27}O_2N$ (277) | Ber. | C 73,6 | H 9,7 | N 5,1 |
| | Gef. | „ 74,0 | „ 9,9 | „ 5,3. |

*5-Phenyl-1-N-äthylamino-pentancarbonsäure.*

12 g 1-N-Äthylimino-2-cinnamal-propionsäure wurden in 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser suspendiert und unter

Digitized by Google

Zusatz von 60 ccm kolloider Platinlösung (0,3 g Pt und 0,3 g Gelatine) und 0,5 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure bei 3 Atm. Überdruck und 20° hydriert. Statt der berechneten Menge von 3,7 Liter wurden in 2 Stunden 3,8 Liter aufgenommen. Die Absorption von 2,4 Liter = 2 Mol Wasserstoff erfolgte in 20 Minuten. Ein weiteres Mol Wasserstoff wurde in 80 Minuten absorbiert. Der Körper schmilzt aus Alkohol krystallisiert bei 222—223°.

0,1103 g Subst.: 0,2879 g $CO_2$, 0,0867 g $H_2O$. — 0,2009 g Subst.: 10,4 ccm N (17°, 763 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{21}O_2N$ (235) | Ber. | C 71,5 | H 8,9 | N 6,0 |
| | Gef. | „ 71,2 | „ 8,8 | „ 6,1. |

*5-Phenyl-1-N-cyclohexylamino-pentancarbonsäure.* 15 g = ($^1/_{10}$ Mol) 1-Cyclohexylimino-2-cinnamal-propionsäure wurden in 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser nach Zusatz von 60 ccm kolloider Platinlösung (0,3 g Pt und 0,3 g Gelatine) und 0,5 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure bei 3 Atm. und 20° in 3 Stunden hydriert. Innerhalb 30 Minuten war die für 2 Mol berechnete Menge von 2,4 Liter Wasserstoff, im Verlaufe von $2^1/_2$ Stunden die für 3 Mol berechnete von 3,6 Liter aufgenommen worden. Das Reaktionsprodukt war mit dem Platin ausgefallen und zeigt, aus Eisessig krystallisiert, den Schmelzp. 242°.

0,1327 g Subst.: 0,3643 g $CO_2$, 0,1117 g $H_2O$. — 0,1718 g Subst.: 7,5 ccm N (19°, 757 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{27}O_2N$ (289) | Ber. | C 74,7 | H 9,3 | N 4,8 |
| | Gef. | „ 74,9 | „ 9,4 | „ 5,0. |

*Decarboxylierung der Aminosäuren zu sekundären Aminen. 5-Phenyl-amylen-amylamin.* 4 g 5 Phenyl-1-N-amylamino-pentencarbonsäure vom Schmelzp. 213° wurden mit der vier- bis fünffachen Menge Fluoren innig gemischt und 10 Minuten auf 220° erhitzt, wobei unter Kohlensäureentwicklung Braunfärbung eintrat. Die nach dem Erkalten fein pulverisierte Schmelze wurde mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Das Hydrochlorid des Amins schmilzt aus Wasser oder Alkohol krystallisiert, bei 215° und wurde in weißen glänzenden Blättchen in einer Ausbeute von 70 Proc. erhalten.

Digitized by Google

0,1484 g Subst.: 0,3908 g $CO_2$, 0,1250 g $H_2O$. — 0,2442 g Subst.: 10,9 ccm N (20°, 750 mm). — 0,1520 g Subst.: 0,0801 g AgCl.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{26}NCl$ (268) | Ber. | C 72,2 | H 9,2 | N 5,1 | Cl 13,2 |
| | Gef. | „ 71,9 | „ 9,4 | „ 5,1 | „ 13,0. |

*5-Phenamyl-amylamin.* Erhitzte man 5 g 5-Phenyl-1-N-amylamino-pentancarbonsäure vom Schmelzp. 214—216° in einem Kölbchen über freier Flamme auf 220°, so schmolz die Substanz unter Kohlensäureentwicklung. Es hinterblieb ein Öl, welches unter gewöhnlichem Druck den Siedep. 310° zeigt. Die Base ist ein dickflüssiges Öl von aminartigem Geruch. Durch Behandeln ihrer ätherischen Lösung mit Salzsäuregas bildet sich leicht das Hydrochlorid, welches aus Alkohol oder Wasser krystallisiert, den Schmelzpunkt von 184—186° zeigt.

0,1045 g Subst.: 0,2728 g $CO_2$, 0,1014 g $H_2O$. — 0,1597 g Subst.: 7,0 ccm N (17°, 750 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{28}NCl$ (270) | Ber. | C 71,1 | H 10,4 | N 5,2 |
| | Gef. | „ 71,1 | „ 10,8 | „ 5,1. |

*5-Phenamyl-äthylamin.* Durch Erhitzen von 5 g 5-Phenyl-1-N-äthylamino-carbonsäure vom Schmelzp. 221—223° auf 230° tritt leicht Decarboxylierung ein. Das erhaltene Amin zeigt den Siedep. 295°. Das Hydrochlorid schmilzt bei 144°.

0,1418 g Subst.: 0,3566 g $CO_2$, 0,1245 g $H_2O$. — 0,1685 g Subst.: 8,6 ccm N (18°, 769 mm). — 0,1395 g Subst.: 0,0889 g AgCl.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{22}NCl$ (225) | Ber. | C 68,4 | H 9,6 | N 6,1 | Cl 15,9 |
| | Gef. | „ 68,5 | „ 9,8 | „ 6,1 | „ 15,9. |

*5-Phenamyl-cyclohexylamin.* Durch Erhitzen der 5-Phenyl-1-N-cyclohexylamino-pentan-carbonsäure über ihren Schmelzpunkt erhielt man das sekundäre Amin, das bei 315° siedet. Wurde die Aminosäure, mit Fluoren gemischt, auf 250° erhitzt, so trat leicht die Decarboxylierung ein. Durch Auskochen der Fluorenschmelze mit verdünnter Salzsäure erhielt man das Hydrochlorid vom Schmelzp. 246°.

0,1293 g Subst.: 0,3432 g $CO_2$, 0,1160 g $H_2O$. — 0,2320 g Subst.: 10,5 ccm N (23°, 760 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{17}H_{28}NCl$ (282) | Ber. | C 72,4 | H 10,0 | N 5,0 |
| | Gef. | „ 72,4 | „ 10,1 | „ 5,2. |

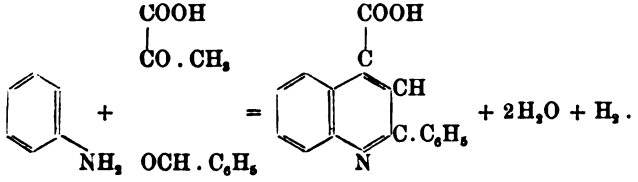
Digitized by Google

# Die Döbnersche Chinolinsynthese und ihre Nebenprodukte;

von *Sven Bodforss.*

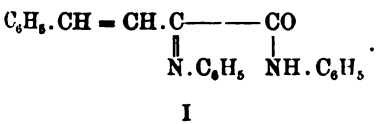
(Eingelaufen am 4. März 1927.)

Durch gleichzeitige Einwirkung von *Brenztraubensäure, Anilin* und *Benzaldehyd* aufeinander entsteht nach Döbner[1]) die *α-Phenylcinchoninsäure*:

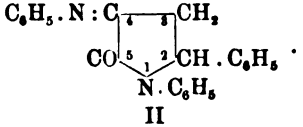


Der abgespaltete Wasserstoff wird als solcher nicht frei, sondern wird von einem Teil des Reaktionsproduktes unter Bildung eines Tetrahydroderivates verbraucht.[2]) Die maximale Ausbeute ist demnach etwa die Hälfte der berechneten. Diese Ausbeute wird nur bei Verwendung von β-Naphtylamin erreicht, für alle anderen untersuchten Fälle bleibt sie weit zurück.

Die erwähnte Reaktion (mit Anilin) findet in *heißem* Alkohol statt. In *kaltem* Äther erhielt Döbner einen „indifferenten" Körper von der angenommenen Konstitution I.



I



II

Garzarolli-Thurnlackh[3]) und später Borsche[4]) fassen die Verbindung ohne irgendeine annehmbare experi-

[1]) A. **242**, 265 (1887); **249**, 98 (1888); **281**, 1 (1894). — B. **23**, 1238 (1890).

[2]) Jones, Evans, Soc. **99**, 334 (1911). — Ciusa, C. **1915**, I, 746.

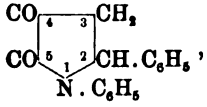
[3]) Wien. Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. **108**, IIB, 214 (1899). — M. **20**, 480 (1899).

[4]) B. **41**, 3884 (1908); **42**, 4072 (1909).

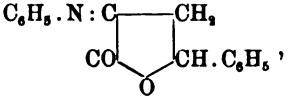
Digitized by Google

mentelle Stütze gemäß (II), d. h. als *1,2-Diphenyl-4,5-dioxo-tetrahydropyrrol-4-anil* auf.

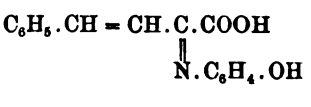
Nimmt man als Lösungsmittel *kalten Alkohol* oder *Eisessig*, so bildet sich, wie ich beobachtete, ein dritter Körper, $C_{16}H_{13}O_2N$, der manchmal bei der Darstellung der „indifferenten" Verbindung in Äther bei Innehaltung gewisser Konzentrationsverhältnisse sogar als Hauptprodukt erhalten werden kann. Er ist früher in unreinem Zustande von Garzarolli-Thurnlackh (l. c.) und von Schiff[1]) bei der Einwirkung von Brenztraubensäure auf Benzal-anilin erhalten und mit folgender Formel (III) bezeichnet worden:



III



IV



V

Der erstgenannte Forscher (G-T.) deutet mit Formel (IV) eine zweite Möglichkeit an.

Zuletzt ist es mir gelungen, ein viertes Kondensationsprodukt unter gewissen Bedingungen zu isolieren. Nimmt man z. B. statt Anilin *p-Aminophenol*, so entsteht in kaltem Äther oder Alkohol das p-Oxyanil der Cinnamoylameisensäure (V) in quantitativer Ausbeute.

Meine Aufgabe war nun, den *Reaktionsmechanismus* der genannten Reaktionen zu enträtseln, was zu einem gewissen Grad gelungen ist, und gleichzeitig die *Konstitution* der Körper (II), (III) und (V) sicherzustellen.

## Bildungsmechanismus der Chinoline.

Als wahrscheinlichste Deutung der Döbnerschen Chinolinbildung erschien mir, daß die Reaktion bimolekular verläuft, in der Weise, daß zuerst zwei der drei Komponenten ein intermediäres Kondensationsprodukt (D) geben, das nachher sich mit dem dritten Körper der Chinolinbildung unterwirft, nach den Schemata:

I $A + B = D_1$. $C + D_1 = F$.  II $A + C = D_2$. $B + D_2 = F$.  III $B + C = D_3$. $A + D_3 = F$.

[1]) B. **30**, 600 (1897).

Digitized by Google

Entspricht A *Anilin*, B *Brenztraubensäure* und C *Benzaldehyd*, so lassen sich bis jetzt folgende Kombinationsmöglichkeiten voraussehen.

I. *Anilin* und *Brenztraubensäure* reagieren zuerst.

Es lassen sich zwei Produkte vermuten:

a) *Brenztraubensäureanil*, $CH_3 . C(:N . C_6H_5) . COOH$.

Wurde diese Verbindung aber in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd gekocht, entstand nur *Anil-uvitoninsäure*[1]) (α-Methylcinchoninsäure), d. h. der Benzaldehyd hat überhaupt nicht reagiert.

b) *Brenztraubensäureanilid*, $CH_3 . CO . CO . NH . C_6H_5$.

Diese Verbindung gibt aber mit Benzaldehyd (bei Gegenwart von etwas Anilin) *Cinnamoylameisensäureanilid*:

VI $C_6H_5 . CH = CH . CO . CO . NH . C_6H_5$.

Ia und b sind also ausgeschlossen.

II. *Anilin* und *Benzaldehyd* reagieren zuerst.

Es kann dabei nur *Benzalanilin* entstehen. Läßt man auf diese Verbindung in Alkohol Brenztraubensäure einwirken, entsteht, wie oben erwähnt wurde, *Dioxodiphenyltetrahydropyrrol* (III), das bei anhaltendem Kochen der Lösung unter teilweiser Zersetzung in das Anil (II) übergeht.

III. *Benzaldehyd* und *Brenztraubensäure* reagieren zuerst.

Es würde (unter dem kondensierenden Einfluß des Anilins) *Cinnamoylameisensäure*, $C_6H_5 . CH = CH . CO . COOH$, entstehen können. Nun ist die direkte Bildung dieser Säure hier nicht sehr wahrscheinlich. Ersetzt man nämlich das Anilin durch *Dimethylanilin*, *Pyridin*, *Monomethylanilin*, *Piperidin* oder andere Amine, die keine wesentlichen Nebenreaktionen verursachen, aber als sehr kräftige Kondensationsmittel bekannt sind, so tritt keine Reaktion ein. Stellt man in bekannter Weise die Cinnamoylameisensäure dar[2]) und läßt sie mit Anilin reagieren, so entsteht *Cinnamoylameisensäureanil*, das in der Wärme quantitativ in Verbindung (III) umgelagert wird. Sämtliche bis jetzt über-

---

[1]) Böttinger, A. **191**, 321 (1878); B. **14**, 90 (1881); **16**, 2359 (1883).

[2]) Erlenmeyer jr., B. **36**, 2527 (1903). — Marie Reimer, Am. Soc. **46**, 783 (1924).

Digitized by Google

sehbaren Zwischenprodukte sind also bei der Chinolinsynthese ausgeschlossen. Aus diesem negativen Resultat lassen sich zwar gewisse theoretische Schlußfolgerungen ziehen. Ich will aber hier, nur um meine Priorität zu wahren, die experimentellen Resultate niederlegen.[1])

## Bildungsmechanismus der Cinnamoylameisensäureanile.

Die direkte Synthese von Cinnamoylameisensäure unter dem kondensierenden Einfluß der Aniline ist, wie oben erwähnt wurde, nicht wahrscheinlich. Eine zweite Möglichkeit wäre folgende: Anilin und Brenztraubensäure geben *Brenztraubensäureanil*, das sich mit Benzaldehyd kondensiert.

$$C_6H_5.CHO + CH_3.\underset{\underset{N.C_6H_5}{\|}}{C}.COOH \rightarrow C_6H_5.CH{=}CH.\underset{\underset{N.C_6H_5}{\|}}{C}.COOH$$

Die Reaktion ist sehr wenig wahrscheinlich, weil die Wasserstoffatome in der Methylgruppe des Brenztraubensäureanils ganz gewiß viel weniger beweglich sind als in der Brenztraubensäure selbst, da der Carbonylsauerstoff durch einen Iminrest ersetzt ist. Die Versuche gaben auch, wie schon erwähnt, ganz andere Resultate. *Brenztraubensäureanil* und *Brenztraubensäure-p-methoxyanil* (VII) reagieren

VII $$C_6H_5.\underset{\underset{N.C_6H_4.OCH_3}{\|}}{C}.COOH$$

zwar mit Benzaldehyd in kaltem Alkohol schnell zu einer klaren Lösung. Da die gesuchten Kondensationsprodukte aber sehr schwer löslich sind (das betreffende Anisidinderivat außerdem ziemlich beständig), ist die Reaktion anders zu deuten.

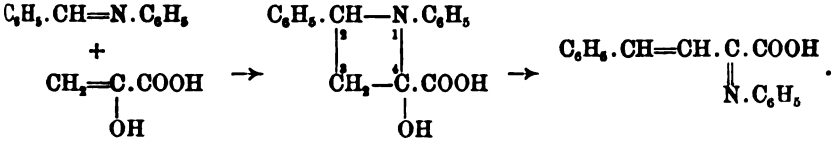
Für die Bildung der Cinnamoylameisensäureanile bleibt meines Erachtens nur folgender Weg übrig:

---

[1]) Prof. Skita hat mir in sehr entgegenkommender Weise mitgeteilt, daß er etwa dasselbe Thema bearbeitet hat. Wir haben deshalb das Übereinkommen getroffen, unsere Ergebnisse gleichzeitig zu veröffentlichen.

Digitized by Google

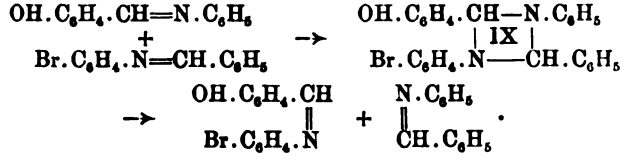
Brenztraubensäure reagiert als *Enolform*[1]) mit dem Benzalanilin unter Bildung eines *viergliedrigen* Stickstoffringes (VIII):



VIII

Dann wird die Bindung zwischen 1 und 2 aufgesprengt und das Anil unter Wasserabspaltung gebildet. Das Cinnamoylameisensäureanil ist sehr unbeständig. Das erklärt genügend, daß ich es bei der fraglichen Reaktion nicht mit Sicherheit habe isolieren können.[2]) Nimmt man aber statt Anilin *p-Aminophenol, p-Anisidin* oder *m-Phenylendiamin,* so sind die entsprechenden Anile sehr beständig und krystallisieren in fast quantitativer Ausbeute aus. Es dürfte deshalb nicht zu gewagt sein, denselben Reaktionsverlauf auch bei den übrigen Aminen anzunehmen.

Zu der Annahme eines Zwischenproduktes mit viergliedrigem Stickstoffkern möchte ich eine Analogiereaktion hervorheben, wo ein solches Produkt sehr wahrscheinlich ist. Wie Ingold[3]) beobachtete, verbindet sich *p-Oxybenzalanilin* mit *Benzal-p-bromanilin* zu einem Produkte, das, in Alkohollösung gekocht, sich in *Oxybenzal-p-bromanilin* und *Benzalanilin* spaltet:



Der Kern des Zwischenkörpers (IX) enthält zwei Stickstoffatome und muß sich demnach in anderer Weise wie bei dem oben erwähnten Körper (VIII) spalten.

Ciusa[4]) hat aus *Benzal-β-naphtylamin* eine dimere Verbindung

---

[1]) Über die Konstitution der Brenztraubensäure vgl. Henri, Fromageot, Bl. (4) 37, 845 (1925). — Pascal, Bl. (4) 39, 396 (1926).

[2]) Bei Verwendung von einer Mischung von Alkohol und Pyridin als Lösungsmittel wurde das Anil jedoch isoliert.

[3]) Soc. 125, 87 (1924).

[4]) G. 52, II, 43 (1922); C. 1923, I, 1091.

Digitized by Google

erhalten, die in Benzaldehyd und β-Naphtylamin gespalten werden kann. Er schreibt ihr die Formel (X) zu.

X $C_{10}H_7.N{-}CH.C_6H_5$ / $C_{10}H_7.N{-}CH.C_6H_5$

XI $C_{10}H_7.N{=}{=}CH.C_6H_5$ / $C_6H_5.CH{-}N.C_{10}H_7$

Sie kann aber, wie ich glaube, nicht richtig sein, denn eine solche Verbindung gibt die genannten Spaltungsprodukte sicherlich nicht. Es wäre eher *Hydrobenzoin* oder *Stilben* zu erwarten. Der Körper ist wohl richtiger mit Formel (XI) zu versehen.

Die *Cinnamoylameisensäureanile* entstehen auch sehr glatt bei Einwirkung von dem entsprechenden Amin auf *Cinnamoylameisensäure* in quantitativer Ausbeute. Die Reaktion ist bemerkenswert, da es wohl sehr selten eintrifft, daß eine Ketogruppe mit Aminen so leicht reagiert.

Ich habe folgende Amine unter Anilbildung mit Cinnamoylameisensäure kondensiert: *Anilin, β-Naphtylamin, p-Toluidin, p-Aminophenol, p-Anisidin, p-Phenylendiamin* und *m-Phenylendiamin.* Außerdem sind mit *p-Bromanilin, p-Aminoazobenzol, Benzidin, p-Nitroanilin* und *p-Aminophenylarsinsäure* schwerlösliche Kondensationsprodukte erhalten worden, die noch nicht näher untersucht wurden. Die Verbindung aus p-Aminophenylarsinsäure krystallisiert nicht. Die ganze Lösung erstarrt, wenn sie nicht zu verdünnt ist, zu einer durchsichtigen, grünlichgelben Gallerte.

*Schwer* lösliche Produkte sind aus folgenden Aminen bei Reagensglasversuchen *nicht* erhalten worden (obgleich, wie aus der stark orangegelben Farbe hervorgeht, eine Kondensation manchmal eingetreten ist):

o-Toluidin, α-Naphtylamin, o-Nitroanilin, Aminosulfosäure, Urettan, Naphtionsäure, Sulfanilsäure, β-Naphtylaminsulfosäure 2,5 (Dahlsche Säure), β-Naphtylaminsulfosäure -2,6 (Brönnersche Säure), Tribromanilin, Guanidin, Nitroguanidin, Äthylamin, Ammoniak und Benzamid.

Die *o-* und *p-Aminobenzoesäuren* reagieren mit Cinnamoylameisensäure scheinbar abweichend, indem die faßbaren Produkte aus den entsprechenden *Diphenyl-dioxo-tetrahydropyrrolcarbonsäuren* bestehen. Da die Anile aber eine große Tendenz haben, sich in Pyrrole umzulagern, so ist ganz gewiß auch hier das Anil das primäre Produkt, ob-

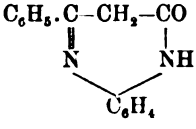
Digitized by Google

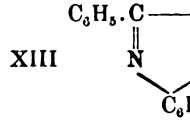
gleich es zu unbeständig ist, um gefaßt werden zu können. Bei der p-Aminobenzoesäure geht übrigens die primäre Anilbildung sehr deutlich aus der stark orangeroten Farbe der Lösung hervor. Setzt man dem Reaktionsgemisch schon von Anfang an *Pyridin* zu, dann kann man wegen der Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration (die H-Ionen beschleunigen die Anilumlagerung) erreichen, daß die Reaktion bei der Anilbildung stehen bleibt und das Anil (obgleich in unreinem Zustande) durch Ausfällen mit Wasser oder durch Eindampfen im Vakuum als ein nicht krystallisierbares, orangegelbes Öl erhalten wird.

Besonders interessant und von den anderen untersuchten Aminen ganz abweichend verhält sich *o-Phenylendiamin* Cinnamoylameisensäure gegenüber. Die Reaktion, die zu einer hochgelben, in Alkalien leicht, in Säuren etwas schwerer löslichen, sehr beständigen Verbindung führt, ist schematisch folgendermaßen zu formulieren:

$$C_{10}H_8O_3 + C_6H_8N_2 = C_{15}H_{12}ON_2 + CO_2 + 2H_2.$$

Die Einwirkung geht, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, unter ziemlich kräftiger Gasentwicklung vonstatten. Ich gebe der neuen Verbindung Formel XII:

XII  ·

XIII  ·

Sie würde demnach zu den *siebeng*liedrigen heterocyclischen Verbindungen gehören, zu einer Klasse, von welcher nur ganz wenige Repräsentanten bekannt sind.[1])

Eine exakte Konstitutionsbestimmung habe ich wegen Materialmangel nicht durchführen können. Die Bildungsreaktion und die Eigenschaften machen meine Annahme aber sehr wahrscheinlich.

Die $\alpha$-Ketonsäuren spalten ja leicht Kohlensäure oder Kohlenoxyd (evtl. als Ameisensäure) ab.

Die Verbindung ist, wie die Formel verlangt, eine

---

[1]) Thiele, Steimmig, B. 40, 955 (1907); Rosanow, C. 1916, I, 923.

Digitized by Google

schwache Base und eine schwache Säure. Der Säurecharakter ist der enolisierten Carbonylgruppe zuzuschreiben. Das gegebene Formelbild erinnert an die Konstitution der Dihydrochinoxaline, z. B. des *2,3-Diphenyldihydrochinoxalins*[1]) (XIII).

In der Tat sind beide Verbindungen einander weitgehend ähnlich. So sind sie sowohl in fester Form wie in Lösung stark gelb, und die Lösungen zeigen eine schöne gelbgrüne Fluorescenz. Sie lösen sich in starken Säuren mit einer beständigen roten Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt.

Konstitution der Cinnamoylameisensäureanile.

Diese geht wohl genügend aus ihrer einfachen Bildungsweise aus Cinnamoylameisensäure hervor. Da sie aber unbeständig sind, können sie durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden (Umlagerung siehe unten), weshalb die Analysen nicht sehr gut stimmen können. Die durch Titration mit Natronlauge ermittelten Äquivalentgewichte können ebenfalls wegen der starken orangeroten Farbe der Lösungen nicht sehr scharf ausfallen. Die Konstitution geht aber außerdem aus den Eigenschaften der Körper einwandfrei hervor.

1. Die konjugierten Doppelbindungen spiegeln sich in der starken *Farbe* (gelb bis blutrot) ab.

2. Die Iminogruppen lassen sich durch doppelten Austausch mit Aminen, die noch schwerer lösliche Anile geben, verdrängen, z. B.:

$$C_6H_5.CH=CH.C(=N.C_6H_4CH_3).COOH + NH_2.C_6H_4.OH$$
$$= C_6H_5.CH=CH.C(=N.C_6H_4OH).COOH + NH_2.C_6H_4.CH_3.$$

3. Diejenigen Anile, die nicht in Pyrrole umgelagert werden, z. B. *Cinnamoylameisensäure-p-oxyanil*, spalten sich mit Säuren in ihre Komponenten.

[1]) O. Fischer, B. 24, 720 (1891); Hinsberg, König, B. 27, 2181 (1894).

Digitized by Google

4. Mit Phenylhydrazin in verdünnter Alkohollösung geben sie freies Amin und *Cinnamoylameisensäure-phenylhydrazon.*

Döbner und Ferber[1]) haben aus Brenztraubensäure, Benzaldehyd und *m-Phenylendiamin* in siedender Alkohollösung einen roten Körper, $C_{26}H_{16}O_4N_2$, erhalten (Schmelzpunkt 235°), den sie in Analogie mit den übrigen unter denselben Bedingungen erhaltenen Verbindungen als *α,α-Diphenylphenanthrolin-γ,γ-dicarbonsäure* auffassen. Schon die rote Farbe ist ja sehr verdächtig. Ich habe dieselbe Verbindung auch aus Cinnamoylameisensäure und m-Phenylendiamin erhalten. Kocht man diese mit Alkohol und Phenylhydrazin, so entsteht *Cinnamoylameisensäure-phenylhydrazon.* Die Auffassung von Döbner und Ferber ist demnach falsch. Die Konstitution muß durch die Formel (XIV) ausgedrückt

XIV $C_6H_4\begin{cases}N{=}C(COOH).CH{=}CH.C_6H_5\\N{=}C(COOH).CH{=}CH.C_6H_5\end{cases}$

werden. Die Analysen stimmen auch für diese Verbindung ($C_{26}H_{20}O_4N_2$) genügend gut überein. Damit ist auch der von Ferber zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt seiner Verbindung erklärt.

## Einwirkung von Brenztraubensäure auf Schiffsche Basen.

Dabei können, wie erwähnt, Cinnamoylameisensäureanile, Dioxotetrahydropyrrole, „indifferente" Verbindungen oder ein Chinolin entstehen. Je nach dem Amin oder dem Lösungsmittel entsteht das eine oder andere Produkt oder eine Mischung von mehreren. Die systematische Untersuchung der Reaktion steht noch aus. Nachstehend habe ich einige von mir untersuchte oder kontrollierte Kondensationen mit *Alkohol* als Lösungsmittel zusammengestellt.

---

[1]) A. 281, 16 (1894).



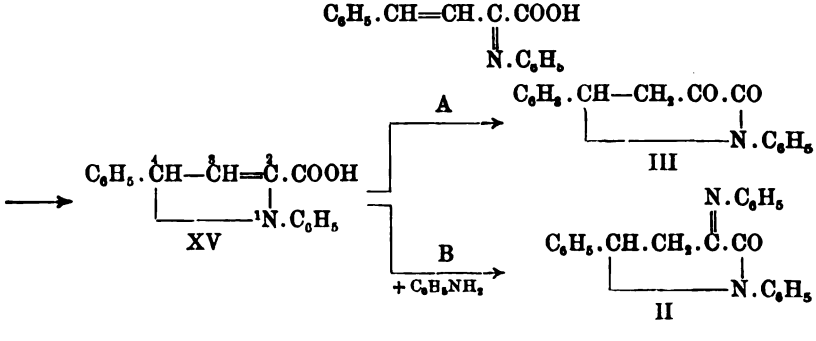
Digitized by Google

| Schiffsche Base | Produkt |
|---|---|
| Benzalanilin . . . . . | Dioxodiphenyltetrahydropyrrol |
| Benzal-β-naphtylamin . . . | 2-Phenyl-β-naphtocinchoninsäure |
| Benzal-p-aminobenzoesäure . | „Indifferente" Verbindung |
| Benzal-o-aminobenzoesäure . | 2-Phenylchinolin-4,8-dicarbonsäure |
| Benzal-p-aminophenol . . . | Cinnamoylameisensäure-p-oxyanil |
| Benzal-p-anisidin . . . . | Cinnamoylameisensäure-p-methoxyanil + α-Phenylchininsäure + „indifferente" Verbindung |
| Benzal-p-toluidin . . . . | Dioxopyrrol + „indifferente" Verbindung + 2-Phenyl-6-methyl-chinolin-4-carbonsäure |
| Cinnamenylen-β-naphtylamin | 2-Cinnamenyl-β-naphtocinchoninsäure |

## Bildungsmechanismus der Tetrahydropyrrole (II und III).

Diese entstehen, wie erwähnt, durch Umlagerung der primär gebildeten Anile.

Läßt man Cinnamoylameisensäureanil, mit Alkohol übergossen, einige Zeit stehen oder erhitzt man einige Sekunden, so wandelt sich das gelbe, in Natronlauge lösliche Anil quantitativ in eine weiße in Lauge unlösliche Verbindung (III) um. Bei dieser sehr eigentümlichen Umlagerung wandert also die Aminogruppe von dem α- bis zu dem γ-Kohlenstoffatom der Cinnamoylameisensäure. Da die Ausbeute ganz quantitativ ist, so kann eine primäre Abspaltung des Aminrestes nicht angenommen werden. Ich schreibe den Vorgang folgendermaßen:

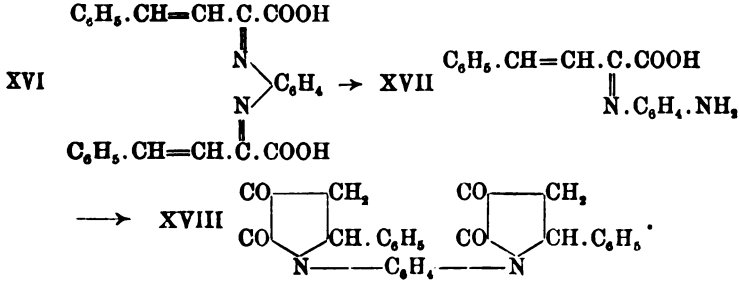



Digitized by Google

Es bildet sich demnach ein *viergliedriger Zwischenkörper* (XV), und die Bindung zwischen 1 und 2 springt ab. Nun kann entweder eine Umlagerung *A* oder eine gleichzeitige Addition von überschüssigem Anilin (*B*) stattfinden. Welche Verbindung das Hauptprodukt ist, hängt demnach von den relativen Geschwindigkeiten von Reaktion A und B ab, und das wird von dem Lösungsmittel und von der Temperatur bestimmt.

Die Reaktion A ist wahrscheinlich zu einem gewissen Grade reversibel. Das erklärt den Übergang von III in II beim längeren Kochen mit Alkohol.

Beim *p-Phenylendiamin* ist die Reaktion wegen der zwei Aminogruppen etwas komplizierter. Wird eine Lösung von Cinnamoylameisensäure mit einem Unterschuß (0,5 Mol. oder weniger) von dem Diamin versetzt, so entsteht im ersten Augenblick ein gelber Niederschlag, der in wenigen Sekunden blutrot wird. Die gelbe Verbindung ist offenbar *Di-cinnamoylameisensäure-p-phenylendiamin* (XVI), das unter Abspaltung von Cinnamoylameisensäure in die beständigere *Monoverbindung* (XVII) übergeht. Kocht man diese mit Eisessig, tritt eine Umlagerung zu einem Bis-dioxopyrrol (XVIII) ein, indem aus 2 Molekülen von XVII 1 Molekül Diamin abgespaltet wird:



## Farbenreaktion.

Sämtliche Anile und ihre Umlagerungsprodukte lösen sich in konz. Schwefelsäure mit bichromatroter Farbe, die mit etwas konz. Salpetersäure in eine rote bis rotbraune Nuance umschlägt. Die Reaktion ist sehr charakteristisch



Digitized by Google

und hat mir bei den vorliegenden Untersuchungen sehr gute Dienste geleistet. Die „indifferente" Verbindung von Döbner z. B. gibt die Reaktion nicht. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure gelb auf. Beim Zusatz von wenig konz. Salpetersäure geht die Farbe langsam in schillerndes Grünrot über. Mit diesen Reaktionen können die beiden Verbindungen nebeneinander sehr scharf nachgewiesen werden.

## Konstitution der Tetrahydropyrrole.

Die genannte Synthese von *Diphenyldioxotetrahydropyrrol* aus Cinnamoylameisensäureanil muß als eine genügende Konstitutionsaufklärung gelten. Es ist mir gelungen, durch Abbau der Verbindungen zu demselben Resultat zu kommen.

Erhitzt man Verbindung III mit Anilin, so entsteht Körper II. Dadurch ist auf eine einfache Weise die Zusammengehörigkeit der zwei Körper nachgewiesen. II ist einfach das Anil von III. Wir brauchen uns also zuerst nur mit diesem letzteren zu beschäftigen.

Können wir den Ring teils zwischen 1 und 5, teils zwischen 1 und 2 aufspalten, indem im ersten Falle Derivate von

$$-CO.CO.CH_2.CH(C_6H_5).N.C_6H_5-,$$

im zweiten Falle Derivate von

$$-C_6H_5.N.CO.CO.CH_2.CH(C_6H_5)-$$

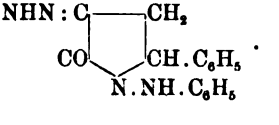
entstehen, so muß die Struktur als genügend bewiesen angesehen werden.

Das kann nun mit Hilfe von Phenylhydrazin bewirkt werden. Es entstehen dabei zwei Verbindungen, $C_{22}H_{21}O_2N_3$, Schmelzp. 132° (XIX) und $C_{22}H_{20}ON_4$, Schmelzp. 230° (XX oder XXI):

XIX $C_6H_5.NH.NH.CO.CO.CH_2.CH(C_6H_5).NH.C_6H_5$,

XX $C_6H_5.NH.NH.CO.C(=N.NH.C_6H_5).CH=CH.C_6H_5$

$\longrightarrow$ XXI

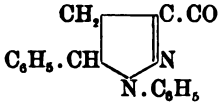


.

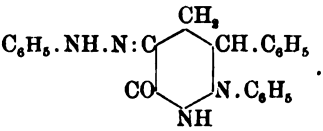
Digitized by Google

Mit der Verbindung XIX habe ich mich nicht besonders beschäftigt, da ihre Struktur wohl keinem Zweifel unterliegt. Den zweiten Körper vom Schmelzp. 230° habe ich durch Erhitzen von Cinnamoylameisensäure mit überschüssigem Phenylhydrazin synthetisieren können. Es sollte dabei ein *Phenylhydrazon-phenylhydrazid* entstehen (XX). Eine solche Verbindung ist aber wahrscheinlich zur Umlagerung im Sinne der Gleichung sehr geneigt. Ich halte also die Substanz für ein *N-Anilidopyrrol* (XXI).

Eine Verbindung XX könnte noch zwei anderen Umlagerungen unterliegen unter Bildung von XXII und XXIII:

XXII 

,

XXIII 

.

Körper XXII ist ein Pyrazolinderivat. Da es mir aber nicht gelungen ist, das Cinnamoylameisensäure-phenylhydrazon in ein Pyrazolin umzulagern, nehme ich auch für das Hydrazon-hydrazid eine gleiche Unfähigkeit an.

Körper XXIII endlich ist ein Pyridazin. Da die Tendenz zur Bildung solcher Ringe nach der Erfahrung viel kleiner ist, muß auch diese Annahme für wenig wahrscheinlich gehalten werden.

Die Verbindung II gibt mit Phenylhydrazin nur Körper XIX.

Eine andere interessante Aufspaltung erleidet Stoff III, wenn er in alkoholischer Lösung mit *o-Phenylendiamin* gekocht wird. Es entsteht in guter Ausbeute die bicyclische Substanz XII. Ihre Bildung zeigt, ebenso wie die von XXI, wie leicht die Bindung zwischen 1 und 2 aufgespalten wird.

Körper II wird unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Er ist im allgemeinen gegen Reagenzien viel beständiger als III. Die Anilgruppe ist ziemlich fest gebunden. Die Überführung von III in II ist nicht mit Sicherheit gelungen. Um den Aminrest abzuspalten, muß

Digitized by Google

er gleichzeitig durch eine andere Gruppe ersetzt werden. So entsteht mit Hydroxylamin ein *Oxim* (II, statt $H_5C_6N$ : HON:).

Ferner kann II mit salpetriger Säure *nitriert* werden. Da das Reaktionsprodukt in Lauge unlöslich ist, kann die Methylengruppe nicht nitriert sein. Wenn die Anilgruppe nitriert wäre, hätte das $NO_2$ wahrscheinlich die Parastellung besetzt. Der Körper würde solchenfalls mit dem Nitro-anil identisch sein, das durch Kondensation von III mit p-Nitroanilin erhalten wurde. Das ist aber nicht der Fall. Die $NO_2$-Gruppe hat also sicherlich ihren Sitz in dem am Ringstickstoffatom gebundenen Phenylradikal.

## Beschreibung der Versuche.

*Brenztraubensäureanilid und Benzaldehyd.*

1 g Anil wurde mit 16 ccm Alkohol übergossen und mit 0,7 g Benzaldehyd versetzt. Nach einigen Stunden ist das Anil gelöst. Die Lösung, die stark gelb gefärbt ist, kann mehrere Tage ohne Veränderung aufbewahrt werden. Nach 15 Minuten Kochen fangen Krystalle an, sich abzuscheiden. Die Reaktion wurde durch 2stündiges Kochen beendigt. Ausbeute etwa 0,5 g *Anil-uvitoninsäure*. Schmelzpunkt 252—253°.

*Brenztraubensäureanilid und Benzaldehyd. Cinnamoylameisensäureanilid* (VI).

Das Brenztraubensäureanilid wurde nach Bischoff und Walden[1]) dargestellt. 1 g wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 0,7 g Benzaldehyd versetzt. Es trat auch nach $^1/_2$stündigem Kochen keine Reaktion ein. Es wurden dann 2 Tropfen Anilin zugesetzt und $^1/_2$ Stunde weiter gekocht Die stark gelbe Lösung schied über Nacht eine kleine Menge bei 150° schmelzender Krystallnadeln ab. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde noch 0,55 ccm Anilin zugesetzt und 2 Stunden gekocht. Die nach einigem Stehen in der Kälte abgeschiedenen gelben Krystalle wurden mehrere Male aus Alkohol, worin sie schwer löslich sind, umkrystallisiert. Schmelzp. 153°.

[1]) A. 279, 75 (1894).

Digitized by Google

Die Verbindung ist in Natronlauge löslich, Salzsäure fällt sie wieder heraus.

20,56 mg Subst.: 57,020 mg $CO_2$, 9,58 mg $H_2O$. — 5,64 mg Subst.: 0,310 ccm N (20°, 716 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{13}O_2N$ | Ber. | C 76,5 | H 5,2 | N 5,6 |
| | Gef. | „ 75,6 | „ 5,2 | „ 6,0. |

## Anile.

### *Cinnamoylameisensäureanil.*

1. 1,76 g Cinnamoylameisensäure wurden mit etwa 10 ccm Alkohol übergossen. Sie löste sich unter starker Temperatursenkung. Nach Zusatz von 0,93 g (1 Mol) Anilin erstarrte die Lösung in wenigen Sekunden zu einer feinkrystallinischen gelben Krystallmasse, die abgenutscht und mit Alkohol gewaschen wurde. Die Verbindung schmilzt unter Braunfärbung und heftiger Gasentwicklung bei 158°. Das ist auch der Zersetzungspunkt des Umlagerungsproduktes (Formel III), wonach die Verbindung nicht nur beim Kochen der Lösung, sondern auch im Augenblicke des Schmelzens umgelagert wird. Schwerlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. In Pyridin löst sich der Körper ziemlich leicht, wahrscheinlich unter Salzbildung, denn die Lösung kann mit Äther nicht gefällt werden. Er ist mit gelber Farbe in Natronlauge löslich. Die neutralen Lösungen des Natriumsalzes geben mit Silbernitrat einen weißen flockigen und mit Bleinitrat einen gelben Niederschlag der entsprechenden Metallsalze.

2. In Mischung mit dem Umlagerungsprodukt entstand das Anil, wenn 3,5 g Benzalanilin in 15 ccm Alkohol und 2 ccm Pyridin gelöst und mit 1,35 ccm Brenztraubensäure versetzt wurden. Die beiden Körper konnten mit Natronlauge leicht voneinander getrennt werden.

21,605 mg Subst.: 60,10 mg $CO_2$, 10,28 mg $H_2O$. — 0,1966 g Subst.: 9,6 ccm N (22°, 750 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{13}O_2N$ | Ber. | C 76,5 | H 5,2 | N 5,6 |
| | Gef. | „ 75,9 | „ 5,3 | „ 5,6. |

Äquivalentgewicht (durch Lösen in 0,1 n-Natronlauge und Zurücktitrierung mit HCl bestimmt). Ber. 251, Gef. 263.

Digitized by Google

*Cinnamoylameisensäure-β-naphtil.*

Wurde wie das Anil aus je 1 Mol der Komponenten erhalten. Dieselbe Verbindung entstand auch bei Umsetzung von je 1 Mol Cinnamoylameisensäure und *Benzal-β-naphtylamin* in Alkohollösung. Es spaltet sich dabei Benzaldehyd ab. Ausbeute quantitativ. Beim Erwärmen mit Lösungsmitteln wird die Verbindung in das entsprechende Dioxopyrrol umgelagert, weshalb sie nicht umkrystallisiert werden kann. Leicht löslich in Natronlauge, schwer löslich in allen neutralen organischen Solventien. Die intensiv gelben Krystalle schmelzen unter Gasentwicklung bei 138°.

21,500 mg Subst.: 60,895 mg $CO_2$, 10,135 mg $H_2O$. — 0,1873 g Subst.: 8,1 ccm N (17°, 753 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{15}O_2N$ | Ber. | C 79,7 | H 5,0 | N 4,6 |
| | Gef. | „ 77,2 | „ 5,3 | „ 5,0. |

Äquivalentgewicht. Ber. 301, Gef. 322.

*Cinnamoylameisensäure-p-oxyanil* (V).

1. 1 Mol p-Aminophenol wurde in schwacher Wärme in Alkohol gelöst und dazu 1 Mol Cinnamoylameisensäure zugegeben. Sobald sich die Säure gelöst hat, fangen tief orangegelbe Krystallnadeln an, sich abzuscheiden. Der Niederschlag wurde abgenutscht und nach Waschen und Trocknen analysiert. Dieselbe Verbindung entsteht auch in *Äther* oder *Eisessig*. Sehr schwer löslich in neutralen Solventien. Kann ohne Veränderung mit Eisessig gekocht werden. Die Verbindung, die in Natronlauge und Ammoniak mit orangeroter Farbe löslich ist, schmilzt unter Braunfärbung und kräftiger Gasentwicklung bei 188°. Wird sie mit Anilin und Alkohol gekocht, so wird die Oxyanilgruppe von dem Anilin nach und nach verdrängt und es bildet sich unter Umlagerung das *Dioxodiphenyltetrahydropyrrol* (III).

20,370 mg Subst.: 52,53 mg $CO_2$, 9,600 mg $H_2O$. — 5,364 mg Subst.: 0,255 ccm N (23°, 766 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{13}O_2N$ | Ber. | C 71,9 | H 4,9 | N 5,2 |
| | Gef. | „ 70,3 | „ 5,3 | „ 5,5. |

Äquivalentgewicht. Ber. 267, Gef. 232.

Die Säure kann wegen der tiefen Farbe mit Indicatoren nicht titriert werden. Die alkalische Lösung ist orangerot,

Digitized by Google

die saure gelb. Es ist auf die Umschlagsfarbe titriert worden.

2. Dieselbe Verbindung entstand beim Schütteln von 2 g *Benzal-p-aminophenol* und 1 ccm Brenztraubensäure mit 15 ccm Alkohol. Ausbeute 1,9 g.

*Cinnamoylameisensäure-p-methoxyanil.*

Wird aus Cinnamoylameisensäure und p-Anisidin in Alkohol erhalten. Hochgelbes Krystallpulver. Schmelzp. 114° unter Zersetzung. Ausbeute quantitativ. Leicht löslich in Natronlauge, sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Sogar beim Kochen in Pyridin wird die Verbindung umgelagert.

6,179 mg Subst.: 0,264 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,1 Gef. N 5,0.

*Cinnamoylameisensäure-p-tolil.*

Aus Cinnamoylameisensäure und p-Toluidin in Alkohol. Gelbes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Schmilzt bei 139° unter Braunfärbung und Gasentwicklung. Schwer löslich; wird beim Erwärmen mit Lösungsmitteln leicht umgelagert. Schüttelt man unter schwacher Erhitzung die Verbindung mit einer Alkohollösung von p-Aminophenol, so wird unter Abspaltung von p-Toluidin *Cinnamoylameisensäure-p-oxyanil* gebildet.

6,976 mg Subst.: 0,338 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,3 Gef. N 5,6

Äquivalentgewicht. Ber. 265, Gef. 247.

*Cinnamoylameisensäure und p-Phenylendiamin.*

Eine Alkohollösung von 2 Mol Cinnamoylameisensäure wurde mit 1 Mol p-Phenylendiamin, auch in Alkohol gelöst, versetzt. Es entstand momentan ein gelber Niederschlag, der aber nach wenigen Sekunden begann, sich rot zu färben. Er wurde möglichst schnell abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Die Analyse des Produktes zeigte, daß es in der Hauptsache aus *Dicinnamoylameisensäure-p-phenylendiamin* (XVI) bestand, das von der roten Monoverbindung (XVII) verunreinigt war.

Wurde bei der Synthese je 1 Mol der Komponenten oder besser ein Überschuß von dem Amin verwendet, so wurde eine Mischung von beiden Produkten erhalten. Wurde das

Digitized by Google

Rohprodukt wiederholt mit lauwarmem *Aceton* extrahiert, dann konnte die Monoverbindung als die schwerstlösliche Komponente fast rein im Rückstand erhalten werden. Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 173°. Rotbraunes Krystallpulver, das in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Die (sehr verdünnte) Alkohollösung ist orangerot. Eisessig lagert die Verbindung in ein gelbliches Krystallpulver um. Wird die Substanz mit mäßig starker Natronlauge ausgerührt, so wird sie gelb, offenbar unter Bildung eines schwerlöslichen Natriumsalzes. In verdünnter Lauge löst sie sich mit gelber Farbe auf; Essigsäure oder Salzsäure fällen wieder fein verteilte, blutrote Säure aus.

5,623 mg Subst.: 0,471 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 10,5 Gef. N 9,70.

*Cinnamoylameisensäure und m-Phenylendiamin* (XIV).

1 Mol m-Phenylendiamin-dichlorhydrat und 2 Mol Natriumacetat wurden mit Alkohol erwärmt, das ausfallende Kochsalz abfiltriert und die Lösung mit 1 Mol Cinnamoylameisensäure versetzt. Sie wird momentan orangerot, später braunrot und setzt nach einigen Minuten unter schwacher Wärmeentwicklung rotbraune Krystalle ab, die zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt unscharf unter starker Zersetzung 230—235°.

Die Verbindung *Bis-cinnamoylameisensäure-m-phenylendiamin* (XIV) ist identisch mit der, die nach Ferber aus Benzaldehyd, Brenztraubensäure und m-Phenylendiamin erhalten wird.

Beim Kochen der Verbindung mit Alkohol und etwa 2 Mol Phenylhydrazin entstand schnell eine gelbe Lösung, aus welcher Wasser einen orangeroten Niederschlag ausfällte. Dieser wurde nach dem Trocknen zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die neue Verbindung wurde so in sehr schönen orangeroten Nadeln erhalten, die bei 165° schmolzen. Sie ist mit *Cinnamoylameisensäure-phenylhydrazon*[1]) identisch. Zu aller Sicherheit habe ich diese Verbindung aus ihren Komponenten hergestellt und mit dem obigen Körper genau verglichen. Den Schmelzpunkt für die ganz reine Verbindung habe

[1]) Erlenmeyer jun., B. **36**, 2528 (1903); **38**, 3125 (1905).

Digitized by Google

ich bei 166—167° gefunden (schnelle Erhitzung im Schwefelsäurebad). Erlenmeyer gibt als höchsten Schmelzp. 162° an.

Die Alkohollösung des Hydrazons ist gelb. Wird sie mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, so entsteht als Oxydationsprodukt eine gelbbraune, krystallinische Verbindung vom Zersetzungsp. 190°. Es liegt hier wahrscheinlich ein *Tetrazon* vor.

## Dioxotetrahydropyrrole.

### *4,5-Dioxo-1,2-diphenyl-tetrahydropyrrol* (III).

1. Cinnamoylameisensäureanil wird einige Minuten mit Alkohol gekocht. Das gelbe Anil wandelt sich dabei in eine weiße, krystallinische Masse um. Die Vollständigkeit der Reaktion kann auch durch die Unlöslichkeit des Produktes in Natronlauge erkannt werden. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt des Produktes 158° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

2. 2,7 g Brenztraubensäure und 3,2 g Benzaldehyd wurden in 20 ccm *Alkohol* gelöst und dazu in kleinen Portionen 2,8 g (1 Mol) Anilin, in 7 ccm Sprit gelöst, gesetzt. Die Lösung färbt sich fast momentan gelb, später orange. Nach einigen Minuten fangen weiße Krystallnadeln an, sich abzuscheiden. Ausbeute nach 20 Stunden 2,2 g. Schmelzpunkt 157°.

3. *Eisessig* als Lösungsmittel. Die Reaktion verläuft genau wie unter 2 angegeben ist. Ausbeute 3,2 g. Schmelzpunkt 157°.

Das nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene Produkt ist noch nicht ganz rein, was an seiner Eigenschaft erkannt wird, sich im Licht braun zu färben. Die Reinigung ist schwierig, da die Verbindung beim Kochen mit Lösungsmitteln langsam zersetzt wird. Wenn man schnell und in kleinem Maßstabe arbeitet, kann sie jedoch aus *Chloroform* in ganz reinem Zustande erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt nun bei 160°. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid im Gegensatz zu den Angaben von Garzarolli-Thurnlackh *nicht* gefärbt.

21,020 mg Subst.: 58,885 mg $CO_2$, 9,700 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{11}O_2N$ | Ber. | C 76,5 | H 5,2 |
| | Gef. | „ 76,4 | „ 5,2. |

Digitized by Google

*4,5-Dioxo-1-(β-naphtyl)-2-phenyl-tetrahydropyrrol.*

Entsteht in quantitativer Ausbeute durch Kochen von Cinnamoylameisensäure-β-naphtil mit Alkohol. Dagegen kann man nicht die Verbindung wie das entsprechende Anilinderivat nach 2 und 3 wie oben erhalten. Man erhält dann nur *Phenylnaphtochinolincarbonsäure.* Der Körper ist in organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Er schießt aus siedendem Alkohol in weißen Krystallnadeln an. Schmelzp. 150°.

20,890 mg Subst.: 60,81 mg $CO_2$, 9,395 mg $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{15}O_2N$ | Ber. | C 79,7 | H 5,0 |
| | Gef. | „ 79,4 | „ 5,0. |

*4,5-Dioxo-1-(p-tolyl)-2-phenyl-tetrahydropyrrol.*

1. Cinnamoylameisensäure-p-tolid wurde 5 Minuten in Eisessiglösung gekocht. Beim Wasserzusatz krystallisierten farblose, glänzende Tafeln aus, die zur weiteren Reinigung aus siedendem Alkohol umgelöst wurden. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol. Schmelzp. 143° unter Zersetzung.

2. 4 g *Benzal-p-toluidin* wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit 1,6 ccm Brenztraubensäure versetzt. Die Lösung wurde unter schwacher Wärmeentwicklung schnell tief orangerot. Nach 10 Minuten fingen die Krystalle an, sich auszuscheiden. Die starke Farbe ging nach 24 Stunden bedeutend zurück. Die abfiltrierten Krystalle wurden aus heißem Alkohol umgelöst. Dabei blieb eine geringe Menge ungelöst zurück. Sie zeigte sich bei der näheren Untersuchung mit der von Döbner aus p-Toluidin erhaltenen „indifferenten" Verbindung $C_{24}H_{22}ON_2$ identisch (Schmelzp. 205°). Die abfiltrierte alkoholische Lösung schied beim Abkühlen gelblich weiße Krystalle aus, die bei 135° schmolzen. Trotz mehrmaligem Umkrystallisieren konnte ein höherer Schmelzpunkt nicht erreicht werden. Wie auch die Farbe andeutet, ist die nach der Methode 2 erhaltene Verbindung nicht rein.

Die ursprüngliche Mutterlauge wurde mit Wasser gefällt. Es schied sich ein braunes Öl aus, das, mit Alkohol ausgerührt, langsam erstarrte. Nach Umkrystallisation aus Alkohol konnte die *6-Methyl-2-phenyl-cinchoninsäure* vom Schmelzp. 228° in reinem Zustande erhalten werden.

Die Synthese führt also zu drei isolierbaren Produkten. Die Dioxoverbindung ist jedoch das Hauptprodukt.

7,422 mg Subst.: 0,365 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,3 Gef. N 5,7.

*4,5-Dioxo-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-tetrahydropyrrol.*

1. Cinnamoylameisensäure-p-anisil wurde mit Alkohol gekocht. Die Umlagerung kann auch mit Eisessig, ganz

Digitized by Google

verdünnter Salzsäure oder sogar Pyridin bewirkt werden. Am besten schien eine Mischung von Alkohol und Eisessig zu wirken. Die Umlagerung geht nicht so leicht vonstatten wie bei den meisten der anderen Anile. Es gilt die Einwirkung rechtzeitig abzubrechen, weil sonst Zersetzungsprodukte entstehen. Nach einigen Minuten wurde schnell abgekühlt, die Substanz abfiltriert und zur Entfernung von unangegriffenem Anil mit sehr verdünnter Natronlauge digeriert. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform. Beim Versetzen einer solchen Lösung mit Alkohol wurde der Körper in schönen, glänzenden Krystallschuppen erhalten, die bei 118° unter Gasentwicklung schmolzen.

5,805 mg Subst.: 0,259 ccm N (22°, 768 mm).

$C_{17}H_{15}O_3N$ Ber. N 5,1 Gef. N 5,2.

2. 6,3 g *Benzal-p-anisidin* wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter *Kühlung* mit 2,4 ccm Brenztraubensäure versetzt. Nach 5 Minuten fing eine orangerote Substanz an, auszufallen. Nach beendigter Ausscheidung wurde abfiltriert, mit Sprit gewaschen, und im $CO_2$-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 4,2 g. Die Substanz war eine Mischung von Anil und Dioxoverbindung, die mit Natronlauge leicht getrennt werden konnte.

3. Wurde das Reaktionsgemisch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so war die Reaktion weiter gegangen und die unter 2 genannten Stoffe konnten nicht oder nur in ganz geringen Mengen nachgewiesen werden.

Die auskrystallisierte Substanz wurde nach Waschen mit Alkohol mit verdünnter Natronlauge behandelt. Etwa die Hälfte löste sich dabei auf. Die filtrierte Lösung wurde vorsichtig mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Die gelblich weißen Krystalle schmolzen bei 236° und zeigten sich mit *α-Phenylchininsäure*[1]) identisch.

Die in Natronlauge unlösliche Verbindung wurde durch mehrmalige Umkrystallisation aus einer Mischung von

[1]) Döbner, A. **249**, 105 (1888).

Digitized by Google

Chloroform und Alkohol gereinigt. Sie bildet schöne, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 196°. Der Körper ist offenbar das der Döbnerschen „indifferenten" Verbindung entsprechende Anisilderivat, also *5-Oxo-2-phenyl-1-(4-methoxyphenyl)-tetrahydropyrrol-4-(4-methoxyanil).*

3,464 mg Subst.: 0,225 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{24}H_{22}O_3N_2$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,6.

*4,5-Dioxo-2-phenyl-tetrahydropyrrol-1-(phenyl-2-carbonsäure).*

1,4 g Anthranilsäure und 1,7 g Cinnamoylameisensäure wurden mit 15 ccm Alkohol geschüttelt. Es entstand sehr bald ein gelblicher Niederschlag, der nach 2stündigem Schütteln zum größten Teil wieder in Lösung ging. Die Lösung wurde $2^1/_2$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Über Nacht waren fast farblose kugelige Krystalle ausgefallen. Sie wurden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, worin sie schwer löslich sind. Schmelzp. 192° unter Schwarzfärbung und kräftiger Gasentwicklung.

Leicht löslich in Natronlauge und Ammoniak. Die bichromatrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird von Salpetersäure orangegelb.

19,370 mg Subst.: 49,08 mg $CO_2$, 7,77 mg $H_2O$. — 5,720 mg Subst.: 0,236 ccm N (19°, 777 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$ Ber. C 69,2 H 4,4 N 4,7
Gef. „ 69,1 „ 4,5 „ 4,9.

*Benzal-o-aminobenzoesäure und Brenztraubensäure.*

Die Verbindungen wurden in molekularen Mengen in Alkohol gelöst und die Mischung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden ist die Lösung orangerot gefärbt, und Wasser fällt (in einer besonderen Probe) ein orangegelbes, unkrystallisierbares Öl aus. Die Lösung setzte langsam einen krystallinischen Niederschlag ab. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde 1 ccm Eisessig zugesetzt und einige Minuten gekocht. Nach Abkühlung krystallisierte eine gelbliche Substanz aus; aus 6,8 g Benzal-o-aminobenzoesäure 3,5 g. Zur Reinigung wurde aus einer

Digitized by Google

Mischung von Pyridin und Essigäther umkrystallisiert. Schmelzp. 315° (korr). Die Verbindung ist mit *2-Phenylchinolin-4,8-dicarbonsäure* identisch.

*4,5-Dioxo-2-phenyl-tetrahydropyrrol-1-(phenyl-4-carbonsäure).*

0,9 g Cinnamoylameisensäure und 0,7 g p-Aminobenzoesäure wurden in Alkohol gelöst. Die Lösung wird bald stark orangegelb. Nach einigen Minuten scheiden sich gelblich-weiße Krystalle ab, die mit Alkohol gut gewaschen wurden. Die Verbindung ist in allen geprüften neutralen Solventien sehr schwer löslich und scheint sich in der Wärme zu zersetzen, weshalb auf weitere Reinigung verzichtet werden mußte. Schmelzp. 205° unter Schwarzfärbung und starker Gasentwicklung.

5,767 mg Subst.: 0,254 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{17}H_{13}O_4N$ Ber. N 4,7 Gef. N 5,1.

Äquivalentgewicht. Ber. 143. Gef. 145.

*Benzal-p-aminobenzoesäure und Brenztraubensäure.*

4,5 g und 1,5 ccm wurden mit 20 ccm Alkohol bis zur Lösung geschüttelt. Die hell orangegelbe Lösung scheidet nach und nach einen krystallinischen Niederschlag ab. Ausbeute 3,7 g. Wird ohne zu schmelzen bei 350° (korr.) unter Gasentwicklung zersetzt. Der Körper ist mit der von Döbner erhaltenen „indifferenten" Verbindung, $C_{24}H_{18}O_5N_2$, identisch.

Äquivalentgewicht. Ber. 207. Gef. 207.

Die Verbindung ist demnach als *5-Oxo-2-phenyl-1-(phenyl-4-carbonsäure)-tetrahydropyrrol-4-(anil-4-carbonsäure)* zu bezeichnen.

Sie ist in kochendem Eisessig und Alkohol sehr schwer löslich. Löslich in Natronlauge, Ammoniak und siedendem Pyridin.

*1,1'-Di-(1,4-phenylen)-4,5-dioxo-2-phenyl-tetrahydropyrrol* (XVIII).

1. Cinnamoylameisensäure-p-phenylendiamin (XVII) wurde mit Eisessig gekocht, bis sich der Bodenkörper in ein gelbes Krystallpulver verwandelt hatte, was in etwa 10 Minuten erreicht ist. Dann wird schnell gekühlt und abgenutscht. Der Körper ist in den meisten Solventien sehr schwer löslich. Er wurde aus kochendem Pyridin als ein gelbliches Krystallpulver erhalten. Höchster beobachteter Schmelzp. 193°.

Digitized by Google

2. 2 g p-Phenylendiamin wurden in 30 ccm heißem Eisessig gelöst und 4 g Benzaldehyd zugefügt. Die Lösung wird zuerst dunkelrotbraun, hellt dann auf und scheidet orangegelbe Krystallschuppen (*Dibenzal-p-phenylendiamin*) aus. Der noch warmen Lösung wurden 3 ccm Brenztraubensäure zugefügt. Der Niederschlag geht unter deutlicher Wärmeentwicklung wieder in Lösung, die tief dunkelrot gefärbt wird. Nach einigen Minuten fangen Krystalle an, sich abzuscheiden, die nach 5 Stunden abfiltriert wurden. Die Substanz wurde der Reihenfolge nach mit Eisessig, Alkohol, verdünnter Natronlauge, Essigsäure und Alkohol gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzpunkt unscharf 180°. Die Verbindung wurde zuerst aus heißem Phenol, dann aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzpunkt etwa 190°.

5,040 mg Subst.: 0,294 ccm N (21°, 782 mm).

$C_{28}H_{20}O_4N_2$ Ber. N 6,6 Gef. N 7,0.

## Anile der Dioxo-tetrahydropyrrole.

*5-Oxo-1,2-diphenyl-tetrahydropyrrol-4-anil* (II).

Die Verbindung wurde nach Döbner in kaltem *Äther* dargestellt. Die Reaktion verläuft nicht ganz einfach, wie folgende Beispiele zeigen:

1. 35 g Brenztraubensäure und 42 g Benzaldehyd wurden in 200 ccm Äther gelöst und unter Kühlen mit Wasser mit 37 g (1 Mol) Anilin in 50 ccm Äther langsam versetzt. Die Lösung färbt sich momentan gelb, später orange und scheidet nach einigen Minuten gelblich-weiße Krystalle ab. Der nach 24 Stunden abfiltrierte Bodenkörper war eine Mischung von Dioxoverbindung, Schmelzp. 160° und ihrem Anil, Schmelzp. 225°. Die Mutterlauge wurde mit 10 g Anilin versetzt und weitere 24 Stunden stehen gelassen. Es hatten sich nach dieser Zeit 11 g einer gelblich-weißen Krystallmasse abgeschieden. Sie schmolz bei 158° und war somit fast reine Dioxoverbindung.

2. Es wurde genau wie unter 1 gearbeitet, mit dem Unterschied, daß 340 statt 200 ccm Äther verwendet wurden. Die abgeschiedenen Krystalle enthielten diesmal nur wenig

Digitized by Google

Dioxoverbindung. Aus der Mutterlauge schieden sich nach Zusatz von 15 ccm Anilin etwa 15 g fast reine Dioxoverbindung aus.

Da zu vermuten war, daß die Dioxoverbindung (160°) ein Zwischenprodukt bei der Anilbildung sei, wurde 1 Mol von jener mit 1—2 Mol Anilin längere Zeit in Äther geschüttelt. Es tritt jedoch keine Reaktion ein. Die Bildung von II und III verläuft demnach gleichzeitig, nicht nacheinander. Bei der Erhitzung mit reinem Anilin oder durch längeres Kochen in Alkohollösung bildet sich zwar II aus III, das hat aber mit ihrer Entstehung in kaltem Äther nichts zu tun, wie die in der Einleitung besprochene Theorie auseinandersetzt.

*5-Oxo-1,2-diphenyl-tetrahydropyrrol-4-p-tolil.*

1 g Dioxoverbindung (III) und 2,5 g p-Toluidin wurden ½ Stunde bei 110° im Ölbad zusammengeschmolzen. Die Reaktion verläuft nicht ganz glatt, indem etwas Anilin gebildet wird, das mit der Chlorkalkreaktion nachgewiesen werden konnte. Dann wurde in Essigsäure gegossen. Es blieb ein braunes Öl zurück, das mit Alkohol ausgerührt, krystallinisch erstarrte. Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol, er wurde daraus mehrmals umkrystallisiert. Weiße Nädelchen, die bei 187° schmelzen.

6,191 mg Subst.: 0,451 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{23}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,2 Gef. N 8,3.

*5-Oxo-1,2-diphenyl-tetrahydropyrrol-4-(β-naphtil).*

1. 1 g Dioxoverbindung (III) wurde mit 2 g β-Naphtylamin bei 110—120° zusammengeschmolzen. Es entstand zuerst eine klare Schmelze, die nach einigen Minuten krystallinisch erstarrte. Sie wurde mit Essigsäure digeriert und der Rückstand mit 25 ccm Eisessig gekocht. Ein Teil löste sich dabei auf und schied sich aus dem Filtrat als feine, mikroskopische Nadeln ab. Schmelzpunkt nach nochmaligem Umkrystallisieren 258°.

Der in Eisessig ungelöst gebliebene Rückstand, 0,3 g, bestand aus *Phenylnaphtocinchoninsäure*, Schmelzp. 296°. Die Reaktion verläuft demnach nicht glatt, der Pyrrolring wird zum Teil aufgespalten.

Dieselben Verbindungen entstehen in denselben Ausbeuten, wenn die Dioxoverbindung mit einer Alkohollösung von β-Naphtylamin 10 Minuten gekocht wurde.

2. 1,5 g „indifferente" Verbindung (II) und 4 g β-Napthylamin wurden bei 130° zusammengeschmolzen. Es spaltete sich Anilin ab.



Digitized by Google

Die Schmelze erstarrte nach einigen Minuten. Sie wurde mit Essigsäure ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g. Die Reaktion verläuft also quantitativ. Das Produkt läßt sich jedoch schwer ganz rein bekommen. Zur Analyse wurde noch einmal aus Pyridin umkrystallisiert.

21,560 mg Subst.: 64,875 mg $CO_2$, 10,315 mg $H_2O$. — 7,415 mg Subst.: 0,550 ccm N (26°, 723 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{26}H_{20}ON_2$ | Ber. | C 83,0 | H 5,3 | N 7,5 |
| | Gef. | „ 82,1 | „ 5,4 | „ 8,0. |

*Nitroderivat von Verbindung II.*

Die Verbindung II wurde in heißem Eisessig aufgeschlämmt und langsam mit einer Natriumnitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv gelb und der Körper löste sich nach und nach auf. Kurz nachher begann eine gelbe Substanz auszukrystallisieren. Sie wurde mehrmals aus Eisessig umgelöst und krystallisierte daraus in großen, aus Nadeln zusammengesetzten gelben Krystallballen. Schmelzp. 143°. In den Mutterlaugen blieb ein anderer Körper zurück, der nicht näher untersucht wurde.

Das Nitroderivat ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich, in Natronlauge unlöslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot auf, die Farbe schlägt mit Salpetersäure in gelb um.

7,000 mg Subst.: 0,720 ccm N (21°, 765 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 11,3 Gef. N 12,0.

*5-Oxo-1,2-diphenyl-tetrahydropyrrol-4-(4-nitroanil).*

1 g Verbindung II und 2 g p-Nitranilin wurden während 20 Minuten bei 160—170° zusammengeschmolzen. Die Schmelze wurde erst mit Eisessig, dann mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Es blieb nach diesen Behandlungen ein Rückstand von gelben Krystallen, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war. Wurde aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Schmelzp. 258° unter starker Gasentwicklung.

5,383 mg Subst.: 0,537 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{22}H_{17}O_3N_3$ Ber. N 11,3 Gef. N 11,6.

*γ-Phenyl-γ-phenylamino-α-oxobuttersäure-phenylhydrazid* (XIX).

Die Verbindung II wurde mit etwa 3 Gewichtsteilen reinem Phenylhydrazin übergossen und im Ölbad 15 Mi-

Digitized by Google

nuten auf 140° erhitzt. Es entwickelte sich ziemlich viel Gas, das nach Benzol roch und mit rußender Flamme brannte. Zuletzt entstand eine klare, orangefarbige Lösung. Sie wurde mit Eisessig versetzt und mit Wasser verdünnt. Es fiel eine gelbe Schmiere aus, die mit Alkohol ausgerührt krystallinisch erstarrte. Das Produkt wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und daraus in gelblich-weißen, dünnen, schillernden Blättchen erhalten. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzpunkt 132° unter Gasentwicklung. Ausbeute fast quantitativ.

20,230 mg Subst.: 54,78 mg $CO_2$, 11,48 mg $H_2O$. — 20,015 mg Subst.: 54,165 mg $CO_2$, 11,105 mg $H_2O$. — 6,750 mg Subst.: 0,680 ccm N (21°, 715 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{21}O_2N_3$ | Ber. | C 73,5 | H 5,8 | N 11,7 |
| | Gef. | „ 73,9, 73,8 | „ 6,4, 6,2 | „ 11,0. |

*5-Oxo-2-phenyl-1-anilido-tetrahydropyrrol-4-phenylhydrazon* (XXI).

1. 3,5 g Verbindung III und 6,5 g Phenylhydrazin wurden 10 Minuten auf 100° erhitzt. Die orangerote Lösung wurde mit 5 ccm Eisessig versetzt und dann mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Öl wurde in heißem Alkohol gelöst. Bei der Abkühlung entstand eine reichliche Krystallabscheidung von der oben beschriebenen Verbindung XIX. Schmelzp. 132°.

Die Mutterlauge setzte über Nacht eine schmierige Krystallmasse ab. Sie wurde scharf abgesaugt und nach Waschen mit Alkohol mehrmals erst aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert.

2. 1 g Cinnamoylameisensäure und 3 g Phenylhydrazin wurden $1^1/_2$ Stunden auf 120° erhitzt und die Schmelze dann wie oben behandelt. Ausbeute quantitativ.

Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und schießt aus dem letzteren Lösungsmittel in gelben Krystallnadeln an, die bei 229° schmelzen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schillernd rotgelb, mit Salpetersäure schlägt sie in rotbraun um. Der Körper ist unlöslich in Natronlauge und in verdünnter Salzsäure.



Digitized by Google

Die Alkohollösung wird nicht von Eisenchlorid gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird auch in der Wärme sehr langsam reduziert; bei Zusatz von Natronlauge tritt die Reduktion schnell ein.

20,110 mg Subst.: 54,465 mg $CO_2$, 10,59 mg $H_2O$. — 6,020 mg Subst.: 0,866 ccm N (24°, 721 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{20}ON_4$ | Ber. | C 74,1 | H 5,6 | N 15,7 |
| | Gef. | „ 73,9 | „ 5,9 | „ 15,7. |

*Monoxim des 4,5-Dioxo-1,2-diphenyl-tetrahydropyrrol.*

Es ist nicht gelungen, das Oxim aus III und Hydroxylamin in reinem Zustande zu bereiten. Es entsteht jedoch in ziemlich guter Ausbeute aus Verbindung II. 2,1 g Hydroxylaminhydrochlorid wurden mit einer Lösung von 0,8 g Natrium in 35 ccm Alkohol übergossen, 2 g Verbindung II zugesetzt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert und mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Nach Stehen über Nacht hatte sich ein geringer Niederschlag abgesetzt. Das Filtrat schied beim Ansäuern mit Essigsäure einen weißen Körper aus, der nach dem Trocknen mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Oxim besitzt keinen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen fängt es bei etwa 195° an, sich dunkel zu färben, verwandelt sich später in ein braunes Harz, das bei etwa 240° schmilzt.

10,65 mg Subst.: 0,999 ccm N (20°, 752 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{16}H_{14}O_2N_2$ | Ber. | N 10,5 | Gef. N 10,8. |

Die Verbindung ist leicht löslich in Natronlauge, schwer löslich in Alkohol und schießt daraus in kleinen, glasklaren, viereckigen Prismen an. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und wird mit konz. Salpetersäure vorübergehend rot, dann schmutziggelb.

*Verbindung XII.*

1. 1,5 g Dioxoverbindung (III) und 1 g Phenylendiamin wurden mit 10 ccm Alkohol 15 Minuten gekocht. Es war nach dieser Zeit eine klare, orangegelbe Lösung entstanden,

Digitized by Google

die beim Abkühlen ein gelbes Krystallpulver absetzte. Der Körper wurde durch Umlösen aus Alkohol gereinigt.

2. 1 g Cinnamoylameisensäure und 0,5 g o-Phenylendiamin wurden in einem weithalsigen Kölbchen mit 3 ccm Alkohol übergossen. Mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Gummistopfens wurde (über feuchtem Natronkalk) kohlensäurefrei gemachte Luft durch das Kölbchen und durch einen Absorptionsapparat mit Barytwasser geleitet. Das Reaktionsgemisch färbte sich schnell gelb, später orangerot und die Umsetzung vollzog sich bei schwacher Erhitzung unter lebhafter Gasentwicklung, während in der Barytlauge ein starker Niederschlag von Bariumcarbonat entstand. Nach 10 Minuten wurde abgekühlt und die abgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert.

Die Verbindung bildet schöne, hellgelbe, feine Krystallnadeln, die bei 250° ohne Gasentwicklung schmelzen. Sie löst sich in Alkohol ziemlich schwer auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hochrot und wird durch Salpetersäure gelb. Die Alkohollösung wird nicht von ammoniakalischer Silberlösung reduziert oder von Jod verändert. Salpetrige Säure ist in Eisessiglösung ohne Einwirkung. Andere Eigenschaften sind in der Einleitung schon besprochen.

22,270 mg Subst.: 62,105 mg $CO_2$, 9,240 mg $H_2O$. — 21,605 mg Subst.: 60,105 mg $CO_2$, 9,500 mg $H_2O$. — 6,435 mg Subst.: 0,705 ccm N (25°, 721 mm). — 6,385 mg Subst.: 0,700 ccm N (16°, 722 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{12}ON_2$ | Ber. | C 76,3 | H 5,1 | N 11,9 |
| | Gef. | „ 76,1, 75,9 | „ 4,6, 4,9 | „ 11,9, 12,3. |

Der Akademie *Fysiografiska Sällskapet* in *Lund* verdanke ich die reichlichen Geldmittel, welche die Untersuchung ermöglicht haben.

*Malmö*, Tekniska Läroverket, Chem. Laboratorium.

Digitized by Google

# Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. II;

von *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*.

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingelaufen am 14. März 1927.)

In einem ersten Beitrag zur Kenntnis des Paprikapigments konnte gezeigt werden, daß *Capsicumrot*, entgegen anderen Anschauungen, nicht mit Carotin identisch und chemisch nicht einheitlich ist.[1]) Mit Hilfe des Verfahrens der alkalischen Hydrolyse ließ sich daraus der Hauptbestandteil *Capsanthin* $C_{34}H_{48}O_3$ in reiner, krystallisierter Form abscheiden. Es enthält um 6 Kohlenstoffatome weniger als Carotinoide und dürfte mit dieser Gruppe durch eine nahe, noch unbekannte Beziehung verknüpft sein.

Nimmt man die Verseifung der fettigen Verunreinigungen nach der beschriebenen Methode vor, saugt den neuen Farbstoff ab und wiederholt die alkalische Behandlung im Filtrat, so krystallisiert noch ein wenig Capsanthin aus, was sogar ein drittes Mal geschehen kann. Gerade dieses Verhalten warf uns die Frage auf, ob Capsanthin nicht etwa gebunden in der *Capsicum annuum*-Frucht vorkommt, wozu aber dann keine experimentelle Stütze zu finden war.

Sicher steht, daß auch in der öfters mit methylalkoholischem Kali behandelten petrolätherischen Lösung etwas Capsanthin verbleibt und sich bei der Salzsäureprobe durch Blaufärbung verrät. Indessen ist die Lösung durch Ausschalten der fettigen Begleitstoffe, im Gegensatz zu Paprikarohextrakten, dem Entmischungsverfahren nach Sorby-Kraus-Willstätter zugänglich geworden. Sie gibt das Capsanthin (bis auf hartnäckig zurückgehaltene Spuren) an die alkoholische Schicht ab.

[1]) A. **454**, 54 (1927).

Digitized by Google

Entfärbt wird aber so der Petroläther nicht. Vielmehr macht sich jetzt in demselben ein *zweiter, blasserer Farbstoff* bemerkbar, der von Capsanthin leicht zu unterscheiden ist, nämlich durch seine leuchtend reingelbe Farbe, sowie durch die Indifferenz gegen Salzsäure.

Die Identifizierung und Bestimmung dieses Farbstoffes bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

## Der zweite Farbstoff der reifen Capsicumfrucht.

Nach dem Ergebnis der Entmischung muß ein *Kohlenwasserstoff* anwesend sein, der sich zum großen Teile in Form von metallglänzenden Blättchen abscheiden und der Analyse zuführen ließ. Im Versuchsteil wird der Beweis geliefert, daß diese Komponente des Capsicumrots *Carotin* ist, identisch mit dem Pigment der Mohrrübe (*Daucus carota*) sowie mit einem Bestandteil des Blattgrüns.[1])

Aus unserem Befunde kann natürlich keineswegs folgen, daß die ältere, in der ersten Mitteilung widerlegte Ansicht, betreffs Identität von Carotin und Paprikarot, nun doch eine gewisse Stütze erhalten habe. Gerade das Gegenteil ist der Fall. Nach einem weiter unten geschilderten Verfahren wurden Capsanthin und Carotin in der Fruchthaut annähernd quantitativ bestimmt: 1 kg Droge enthielt z. B. 4,1 g Capsanthin, aber nur 0,57 g Carotin (Verhältnis etwa 7 : 1). Da jedoch das erstere, wie gezeigt, zehnmal so farbstark ist als Carotin, so muß die Farbkraft eines Paprikaauszuges zu $^{69}/_{70}$, also zu über 98 Proc. auf Capsanthin zurückgeführt werden, während hier Carotin eine

[1]) Die umfangreiche Carotinliteratur kann hier nicht referiert werden. Vgl. besonders: R. Willstätter u. W. Mieg, A. 355, 1 (1906); R. Willstätter u. A. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin (1913); H. H. Escher, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins, Diss. Zürich (1909); R. Willstätter u. H. H. Escher, H. 64, 47 (1910). — Nachweis in Pflanzen: H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena (1923). — Ältere Literatur: bei F. G. Kohl, Untersuchungen über Carotin und seine physiologische Bedeutung in der Pflanze, Leipzig (1902), (mit einer Zusammenstellung von 772 Zitaten). Carotin aus Corpus luteum der Kuh: H. H. Escher, H. 83, 198 (1913); aus Rindergallensteinen: H. Fischer u. H. Röse, H. 88, 331 (1913).

Digitized by Google

belanglose Rolle spielt. Ähnliche Verhältnisse gelten auch für die Droge selbst.

Die Hälfte der nachgewiesenen Farbstoffmengen konnte auch wirklich gefaßt werden. Bei etwas schwankenden Ausbeuten ergaben unsere besten Versuche an krystallisierten Präparaten von hohem Reinheitsgrad: 2,0 g Capsanthin und 0,31 g Carotin pro Kilogramm Pericarpium-Mehl, entsprechend einer *Ausbeute von 50 bzw. 54 Proc.* der colorimetrisch ermittelten Beträge.

Es ist von Interesse, den *Carotingehalt* der wichtigsten Ausgangsmaterialien für diesen Farbstoff zu vergleichen. Es enthalten:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Frische Holunderblätter | etwa | 0,014 | Proc. | Carotin (R. Willstätter-A. Stoll)[1] |
| Trockene „ | „ | 0,055 | „ | „ |
| Frische Karotten | „ | 0,023 | „ | „ (H. H. Escher)[2] |
| Paprikafruchthäute (trock.) | „ | 0,05—0,06 | „ | „ (diese Arbeit). |

Die Carotingewinnung aus *Daucus* besitzt den Vorteil der großen Einfachheit, während die Aufarbeitung der Capsicumfrucht eine umständlichere Trennung von Capsanthin erfordert. Andererseits ist Paprika zu fast jeder Jahreszeit erhältlich; es wird bequemer gehandhabt als die voluminöse Mohrrübe.

## Die Komponenten des Capsicumrots.

Nach erfolgter Identifizierung des Paprika-Carotins war zu entscheiden, ob die Liste der Capsicum-Farbstoffe mit Capsanthin und Carotin vollständig ist. Vor allem kamen in Betracht: der Bestandteil der unreifen Paprikaschote, Xanthophyll, sowie der Hauptfarbstoff der botanisch ziemlich nahestehenden Tomatenfrucht (*Lycopersicum esculentum*), das Lycopin, dessen genaue Kenntnis wir R. Willstätter und H. H. Escher verdanken.[3])

Wiederholte spektroskopische Prüfung der Carotin-

---

[1]) R. Willstätter, Die Blattfarbstoffe, im Handbuch f. biolog. Arbeitsmeth., Abt. I, Teil 11, S. 15 (1924); R. Willstätter u. A. Stoll, a. a. O. S. 21 (1913).

[2]) Diss., a. a. O. S. 43 (1909).

[3]) H. 64, 47 (1910); H. H. Escher, Diss., a. a. O.

Digitized by Google

mutterlaugen ergab stets nur die Carotinbänder (durch Spuren von Capsanthin ein wenig verwischt), so daß das charakteristisch absorbierende Lycopin außer Betracht kommt, oder höchstens in winzigen Mengen anwesend sein könnte. Carotin ist also die *einzige* (oder zumindest die einzig bedeutende) *Kohlenwasserstoff-Komponente* des Paprikapigments.

Die Suche nach Xanthophyll verlief gleichfalls mit negativem Resultate, wenn auch das Mikroskop gelegentlich xanthophyllähnliche Krystalle zeigte. Spektroskopische Beobachtungen und fraktionierte Entmischungsversuche waren aber hier entscheidend.[1])

Nicht völlig auszuschließen ist hingegen die Möglichkeit, daß in der Mutterlauge der Capsanthingewinnung (oder in der alkalischen Schicht) ein weiterer capsanthinähnlicher Farbstoff vorkommt, wenn auch keine Anzeichen dafür bekannt sind. Ja, die Ausbeute an krystallisiertem Capsanthin, sowie die weitgehende Übereinstimmung seines Spektrums mit dem des Rohextraktes sprechen dagegen. Sollten wir dessen ungeachtet einen solchen Nebenfarbstoff noch auffinden, so wird das weiter unten bestimmte Komponentenverhältnis „Capsanthin : Carotin" als „Capsanthintyp : Carotin" zu werten sein.

Wir möchten auch noch untersuchen, ob das Verhältnis der Bestandteile des *grünen* Pigments in der unreifen Frucht normal ist und ob die Quelle der Capsanthinbildung gefunden oder abgeschätzt werden kann.

---

Mit der Einsendung unseres ersten Manuskriptes hat sich eine Arbeit von H. Kylin (aus dem Lunder botanischen Laboratorium) gekreuzt, die u. a. ebenfalls auf den Capsicum-Farbstoff Bezug nimmt.[2]) Kylin prüft die caro-

[1]) In Anlehnung an die Erfahrungen von R. Willstätter und H. J. Page, bezüglich der Trennung von Fucoxanthin und Xanthophyll; vgl. A. 404, 258 (1914).

[2]) H. 163, 229 (1927); vgl. auch H. 157, 148 (1926). Dortselbst wird eine Arbeit von V. Lubimenko zitiert, nach der 2 Modifikationen des „Lycopinoides zweiter Ordnung" in reifen Capsicumfrüchten vor-

Digitized by Google

tinoiden Farbstoffe von höheren Pflanzen mit Hilfe einer *capillaranalytischen Methode* nach F. Goppelsroeder.[1]) In Pflanzenextrakte werden Papierstreifen gesteckt und die entstehenden Farbstoffbänder bezüglich Lage, Nuance, Intensität usw. untersucht, auch mit Standarden verglichen. H. Kylin meint, auf diesem Wege den Beweis für das Vorliegen von drei Carotinoiden in der Capsicumfrucht erbracht zu haben („Kapsumin $\alpha$, $\beta$ und $\gamma$").

Das an sich interessante Verfahren ist zur Diagnose von Pflanzenpigmenten vom Standpunkte des Chemikers gewiß unzureichend, wenn es, wie hier, an analytischem und präparativem Beweismaterial völlig mangelt. H. Kylin, der (in Übereinstimmung mit uns) kein Lycopin oder Xanthophyll gefunden hat, schreibt an einer Stelle: „Carotin fehlt ebenfalls, oder ist nur in sehr geringen Mengen vorhanden." Dem steht gegenüber, daß mehrere Gramme krystallisierten Paprikacarotins in unserem Besitze sind. —

Für die materielle Förderung dieser Arbeit sei der van 'tHoff-*Stiftung* der Amsterdamer Akademie der Wissenschaften, sowie dem *Ungarischen Naturwissenschaftlichen Landesfonds* bestens gedankt.

### Versuche über Paprika-Carotin.

Isolierung. Nachdem 5 kg entkörnte und gemahlene Paprikafruchthaut in 3 Portionen, mittels Petroläther perkoliert, der Extrakt in Gegenwart von Äther mit 30-proc. alkoholischem Kali, wie früher beschrieben,[2]) verseift und auf Capsanthin verarbeitet wurde, resultierte ein noch stark capsanthinhaltiges, petrolätherisches Filtrat von dem Farbstoff (6 Liter). Dieses hat man im Vakuum auf das halbe Volumen

---

kommen sollen. Das Spektrum soll mit denen des Lycopins zusammenfallen. Mit letzterer Angabe stehen unsere Messungen in Widerspruch. Vgl. Mém. de l'Acad. imp. des Sciences Petrograd [8] **33**, 103 (1916); N. A. Monteverde u. V. Lubimenko, Bull. de l'Acad. des Sc. St. Petersburg [4] **7**, 1120 (1913). (Uns nicht zugänglich.)

[1]) Capillaranalyse, S. 164, Basel (1901); vgl. M. Tswett, Ber. d. d. bot. Ges. **24**, 392 (1906).

[2]) Vgl. die I. Mitteilung in diesen Annalen **454**, 54 (1927).

Digitized by Google

eingeengt und mit 0,4 Liter des Kalis einen Tag lang an der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde die tiefrote Lauge abgelassen, die gewaschene Oberschicht von etwas auskrystallisiertem Capsanthin filtriert und die alkalische Behandlung wiederholt, da konz. Salzsäure noch beträchtliche Mengen von Capsanthin durch Blaufärbung in einer Probe anzeigte. Wiederum ging Farbstoff in die Lauge über, wenn auch weniger als bei der vorangehenden Behandlung.

Die petrolätherische Schicht war noch immer nicht von Capsanthin frei, aber ihr Aussehen hat sich gänzlich verändert, indem die rötliche Farbe einer grünlich*gelben Nuance* wich.

Die Lösung wurde erschöpfend ausgewaschen, bis das Wasser neutral verblieb und beim Schütteln nicht schäumte. Jetzt fügten wir $^1/_2$ Volumen Alkohol zu, hierauf vorsichtig Wasser, gerade bis sich die Schichten trennten. Nach Ablassen der weingeistigen Flüssigkeit wurde diese Entmischung etwa fünfmal wiederholt, nämlich so lange, bis die Unterschicht fast keinen Farbstoff mehr aufnahm. Der Petroläther war nun *typisch carotinartig* gefärbt. Er wurde nach Wegwaschen des Alkoholgehaltes mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum, bei 35°, unter schwachem Durchperlen von Kohlendioxyd bis zu 0,2 Liter abgedampft. Auf Zusatz von 1 Liter wasserfreiem Alkohol setzte sogleich das für Carotin charakteristische, oft beschriebene, wunderschöne „*Flimmern*" ein: metallisch glänzende Täfelchen erschienen und erfüllten alsbald die dunkle Flüssigkeit. Wir saugten erst ab, nachdem der Kolben mehrere Tage lang im Eisschrank, unter Kohlensäure verweilt hatte. Die mit absolutem Alkohol gewaschene, getrocknete, fast ganz reine Substanz wog 1,55 g, entsprechend *0,31 g Carotin aus 1 kg* Fruchthautmehl. Nach Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff–Alkohol betrug die Ausbeute 1,30 g.

Verzichtet man auf die Isolierung des Capsanthins, so gestaltet sich die Carotingewinnung natürlich viel einfacher. Man schüttelt dann das petrolätherische Rohperkolat 1 Tag lang mit dem Alkali an der Maschine und befolgt anschließend die obige Vorschrift.

Digitized by Google

*Eigenschaften.* Das aus Paprika isolierte Carotin stimmt *in folgenden Merkmalen* mit den aus Blättern oder *Daucus* gewonnenen Präparaten überein[1]):

Rhombische Täfelchen mit kupferähnlicher Oberflächenfarbe, die unter dem Mikroskop gelb-rot erscheinen. Charakteristisch ist die Krystallform aus Schwefelkohlenstoff–Alkohol (vgl. die Figur 1).

Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei etwa 172° (korr.) und ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig.

Fig. 1. Carotin aus der reifen Capsicum annum-Frucht. (Aus Schwefelkohlenstoff–Alkohol.)

Paprikacarotin ist spielend löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform, recht leicht in Benzol, viel schwerer in Äther, Petroläther, Aceton, besonders schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Dies Verhalten ist in mehreren Punkten das Entgegengesetzte des Capsanthins, das sich sehr leicht in Aceton, schwer in $CS_2$, nicht in Petroläther löst. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff erscheint rot, in anderen Solventien gelb bis rotorange. In Äther beobachtet man grünlichgelbe, in Chloroform bräunlichgelbe, in $CS_2$ rötlichbraune Tinktion. Bei der Entmischung wandert der gesamte Farbstoff in die obere Schicht. — Die verdünnte ätherische Lösung hinterläßt auf Filtrierpapier einen mattgelben, eine konzentriertere in Schwefelkohlenstoff einen rotorangen Fleck, dessen Nuance genau mit der farbigen Abbildung bei H. H.

[1]) Für die Literatur vgl. Anm. 1, S. 71.

Digitized by Google

Escher übereinstimmt.[1]) Krystalle und Lösungen bleichen an der Luft aus. Konz. Schwefelsäure löst Paprikacarotin mit tief indigblauer Farbe, die beim Verdünnen in Grün umschlägt; ein grüner, amorpher Stoff wird ausgeschieden. Starke Salpetersäure färbt die Krystalle dunkelblau, die von der rauchenden Säure mit rasch verschwindender Blau–Purpur-Farbe gelöst werden. Konz. Salzsäure gibt allein keine Reaktion (Unterschied von Capsanthin), wohl aber in Gegenwart von Phenol.[2])

Unter Einwirkung von Bromdämpfen wurde das feste Präparat sogleich dunkelblau, worauf allmählich Entfärbung einsetzte (Molisch). Jod in Äther schied, wie von R. Willstätter und W. Mieg angegeben[3]), ein dunkles, krystallisiertes *Jodid* ab, das von Chloroform recht leicht aufgenommen wurde. — Chromtrioxyd in Eisessig reagiert schon in der Kälte.

*Zusammensetzung und Molekulargewicht.* Zur *Analyse* wurde das Rohprodukt in Schwefelkohlenstoff bei 45° gelöst und die filtrierte Flüssigkeit, nach Zusatz von 5 bis 6 Volumen absolutem Alkohol, im Eisschrank unter Kohlendioxyd zum Krystallisieren aufgestellt. Das so erhaltene Präparat haben wir aus Petroläther umkrystallisiert, der stark eingeengt und auf — 15° abgekühlt wurde. Die Verluste waren gering, das reine Produkt ist frei von Stickstoff und Asche.

0,1232 g Subst. (im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd konstant): 0,4025 g $CO_2$, 0,1185 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{40}H_{56}$ | Ber. C 89,48 | H 10,52 |
| | Gef. „ 89,10 | „ 10,76. |

*Molekulargewichtsbestimmung.* a) *Kryoskopisch.* 0,1451 g Subst. in 9,647 g Benzol ($k = 5{,}12$): $\Delta = 0{,}154°$.

$C_{40}H_{56}$ Ber. M 536 Gef. M 500.[4])

b) Auch die *Campher-Mikromethode* von K. Rast[5]) erwies sich als gut brauchbar, nur mußte das Durchleuchten mit einer passend auf-

[1]) Diss., a. a. O. (Beilage.)

[2]) Vgl. für die Reaktionen des Carotins: H. Molisch, a. a. O., S. 254 (1923).

[3]) **A. 355**, 20 (1906).

[4]) H. H. Escher fand für Carotin aus *Daucus*: M = 520, 500, 506, im Mittel 509. (Diss. S. 55.)

[5]) **B. 55**, 1051 (1922); Handb. d. biol. Arbeitsmeth., Abt. III, Tl. *A*, S. 754 (1924).

Digitized by Google

gestellten Glühbirne erreicht werden.[1]) Ferner benutzten wir ein abgekürztes Thermometer, das die gleichzeitige Beobachtung von Substanz und Quecksilberfaden im Gesichtsfeld einer großen Lupe ermöglichte. Am besten arbeitet man in zugeschmolzener Capillare mit frisch bereiteter Mischung, da die Carotin-Campherschmelze in einigen Stunden ausbleicht.

7,1 mg Subst. in 84,7 mg Campher ($k = 40$): $\Delta = 6{,}5°$, 7°, 7°, 7,5°, 6,5°, 6,5°.

$C_{40}H_{56}$ Ber. M 536
Gef. „ 516, 479, 479, 447, 516, 516, im Mittel 492.

*Spektrum.* Die Absorptionsspektren des Carotins verschiedener Herkunft sind in folgender Tabelle verglichen.[2])

*Carotin* (0,005 g in 1 Liter).

| Lösungsmittel | Schichtdicke | Band | aus *Capsicum* (diese Arbeit) | aus Blättern (Willstätter-Stoll)[3]) | aus *Daucus* (Escher)[4]) |
|---|---|---|---|---|---|
| Alkohol | 5 | I. | 494--477 | 492--478 | |
| | | II. | 461--446 | 459--446 | |
| „ | 10 | I. | 492—476 | 492—476 | |
| | | II. | 460—446 | 459—445 | |
| Schwefelkohlenstoff | 10 | I. | 524··510 | 524··510 | 525--511,5 |
| | | II. | 492—475 | 489—475 | 488,5—475 |
| „ | 20 | I. | 525,5--509 | 525—508 | 533--507,5·· |
| | | II. | 492—476 | 490—474 | 489—472·· |

Ein Vergleich des Spektrums von Paprikacarotin (10 mg in 1 Liter) mit dem seiner *Mutterlauge* ergab in petrolätherhaltigem Äther eine sehr gute Übereinstimmung, woraus mit großer Wahrscheinlichkeit folgt, daß außer Carotin kein farbiger Kohlenwasserstoff zugegen ist[5]):

[1]) Die tiefrote *Capsanthin*-Campherschmelze zu durchleuchten, gelang uns nicht.

[2]) —, bzw. -- und ·· bedeuten starke, bzw. schwache und sehr schwache Absorption.

[3]) Untersuchungen über Chlorophyll, S. 246 (1913).

[4]) Diss., a. a. O. S. 97.

[5]) Die Zahlen stimmen in bezug auf die Schichtdicken nicht gut mit den (für Carotin aus *Daucus* gemachten) Angaben von Ch. Dhéré u. L. Rytzki überein, die aber durch Auswertung photographischer Aufnahmen ermittelt wurden. C. r. 157, 501 (1913).

Digitized by Google

a) *Schichtdicke 5 mm.* Carotin: I. 493—475 und II. 460—442 . . .
Mutterlauge: I. 493,5—475 „ II. 460—443 . . .[1])

b) *Schichtdicke 10 mm.* Carotin: I.—II. 503,1—
Mutterlauge: I.—II. 503,8—

Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß die in der I. Mitteilung erwähnte Verschwommenheit des Spektrums von Paprikarohextrakten durch Anwesenheit des Carotins erklärt wird. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, wie sich die Absorptionsgebiete der beiden Capsicumfarbstoffe ergänzen und teils überdecken.

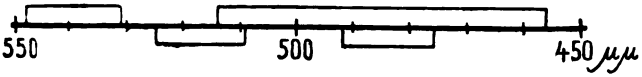



Fig. 2. Lichtabsorbtion von Capsanthin (oben) und Carotin (unten), zwischen 550 und 450 $\mu\mu$ (je 5 mg in 1 Liter $CS_2$; Schichtdicke 20 mm).

### *Bestimmung von Capsanthin und Carotin in der reifen Capsicum-Fruchthaut.*

*Prinzip.* Man ermittelt colorimetrisch *a*) den Gesamtfarbstoff, ausgedrückt als Capsanthin und *b*) den Carotingehalt allein, nach Entfernung des Capsanthins. Ein Zehntel des gefundenen Carotins kann von der Capsanthin-Zahl abgezogen werden, da sich die Farbstärken wie 1 : 10 verhalten.[2])

*Ausführung.* *a*) 2,00 g gemahlene Fruchthaut werden in einer Stöpselflasche mit 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt und unter gelegentlichem Umschwenken $^1/_2$—1 Tag lang stehen gelassen. Dann dekantiert man durch einen Filter in den 100 ccm-Meßkolben und schüttelt die in der Flasche verbliebene Droge viermal, mehrere Minuten lang mit je 10 ccm Äther, der hierauf durch den gleichen Filter gegossen wird. Drogenrückstand und Papier erscheinen jetzt farblos. Nachdem mit Äther bis zur Marke ergänzt und durchgemischt wurde, verdünnt man 10 ccm mit Äther-Petroläther auf das 10 fache und vergleicht mit einer 100 mm-Schicht von 0,2-proc. Kaliumbichromat, das einer $5 \cdot 10^{-6}$-molaren Capsanthinlösung entspricht.[3]) Waren $x$ mm der Lösung damit

[1]) Durch Spuren von Capsanthin wird bei der Mutterlauge eine mäßige Verschwommenheit des Bildes hervorgerufen; das Intervall zwischen Band I. und II. erscheint hier nicht so hell als im Spektrum der reinen Carotinlösung.

[2]) Vgl. die I. Mitteilung.

[3]) Daß 100, 50 und 25 mm des Standards mit *99*, *53* und *27* mm der $5 \cdot 10^{-6}$-molaren Capsanthinlösung gleichwertig sind, kann hier unberücksichtigt bleiben.

Digitized by Google

gleichfarbig, so enthält 1 kg Ausgangsmaterial annähernd $(0{,}0025 \cdot 100 \cdot 500) : x = 125/x$ g Capsanthin.

*b*) Das Perkolat von 5,00 g Mahlgut mit 50 ccm Petroläther wird mit 10 ccm 30-proc. absolutem *methylalkoholischem Kali* $1^1/_2$—2 Tage lang an der Maschine geschüttelt. Eine Probe der Oberschicht darf dann mit konz. Salzsäure keine Färbung geben und muß auf Filtrierpapier einen *gelben Fleck* hinterlassen, dessen mittlere Zone durch ein klein wenig Capsanthin wohl etwas dunkler braunstichig gefärbt, aber nicht rötlich sein darf.[1]) Trifft dies nicht zu, so wird die Behandlung mit frischer Lauge $^1/_2$ Tag lang wiederholt.[2])

Zwecks Abtrennung von beigemischtem Capsanthin, schüttelt man die alkalifrei gewaschene petrolätherische Lösung dreimal mit je 50 ccm 75 Vol.-proc., dann zweimal mit 90-proc. *Holzgeist* und führt mitgegangenes Carotin durch Zusatz von etwas Petroläther und möglichst wenig Wasser, aus den vereinigten methylalkoholischen Lösungen in die Oberschicht zurück, die hierauf der Hauptlösung zugefügt wird. Die gründlich ausgewaschene Flüssigkeit trocknen wir mit Natriumsulfat, spülen letzteres mit Petroläther nach und ergänzen das Filtrat mit Petroläther auf 100 ccm. Zur colorimetrischen Bestimmung des Carotins dient die erwähnte *Bichromat*lösung, die nach Willstätter und Stoll mit einer $5 \cdot 10^{-5}$-molaren Carotinlösung gleichwertig ist.

*Kontrolle.* Zwei Lösungen, die in 1000 ccm 21,9 bzw. 22,3 mg reines Carotin enthielten, wurden nach Zusatz von überschüssiger Capsanthinlösung, dem geschilderten Trennungsverfahren unterworfen. Gef. 23,3 bzw. 23,0 mg Carotin (= 106 bzw. 103 Proc.).

*Abgekürztes Verfahren.* Auf Grund obiger Versuche kann der Gehalt an beiden Farbstoffen rasch und mit hinreichender Genauigkeit für die Beurteilung der Droge wie folgt ermittelt werden. Man verfährt nach *a*) und erhält: Capsanthin = $125/x$ g pro Kilogramm. Punkt *b*) wird weggelassen und dafür nachstehende Korrektur angebracht. Ein kleiner Teil des gefundenen Capsanthins (z. B. 0,06 g) wird durch das in 1 kg vorhandene Carotin (z. B. 0,6 g) vorgetäuscht, was um nicht ganz 2 Proc. die Capsanthin-Zahl erhöht. Der wirkliche Gehalt an *Capsanthin* beträgt also rund $123/x$ g und das *Carotin* erfahrungsgemäß den *siebenten Teil* davon.

---

[1]) Die Salzsäureprobe ist nur mäßig empfindlich und versagt bei Konzentrationen unter 6—7 mg Capsanthin in 1 Liter Äther–Petroläther. Hingegen gestattet die Tüpfelprobe noch den Nachweis von 1 Gewichtsteil Capsanthin in der $5 \cdot 10^{-5}$-molaren Auflösung von 50 Teilen Carotin. — Beim Trennungsversuch wird die vollkommene Homogenität des Fleckes nicht erreicht, was aber das Ergebnis nur um wenige Procente beeinträchtigt.

[2]) Das Alkali nimmt, wie wir uns überzeugt haben, so wenig Carotin mit, daß ein Zurückführen desselben sich erübrigt.

Digitized by Google

*Ergebnis.* Getrocknete Fruchthautmehle, alle der ungarischen Tiefebene entstammend (Ernte 1926), enthielten etwa *4,0 g Capsanthin und 0,5—0,6 g Carotin in 1 kg (Komponentenverhältnis 7 : 1).*[1]) Weit niedriger ergab sich der Farbstoffgehalt für *käufliches* Paprika, in das auch Samen und Gehäuse hineingemahlen werden. Wir fanden z. B. in je 1 kg von zwei verschiedenen Handelswaren 2,15 bzw. 1,20 g Gesamtfarbstoff (ausgedrückt als Capsanthin). Der Carotingehalt kann hier auf 0,3 g bzw. 0,17 g veranschlagt werden.

---

[Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

[Eingelaufen am 14. März 1927.]

# Weitere Mitteilungen über das kryoskopische Verhalten von Celluloseacetaten;

von *Kurt Hess* und *Guido Schultze.*

(Mit 4 Figuren im Text.)

(XXV. Mitteilung[2]) über Cellulose.)

---

In der XIX. Mitteilung[3]) haben wir auf die unerläßlich notwendigen Voraussetzungen für eine Prüfung des Lösungszustandes von Cellulosederivaten auf kryoskopischem Wege hingewiesen. Peinliche *Ausschaltung von Luft* und eine *tagelang fortgesetzte* Beobachtung der Lösungen über einen *größeren Lösungsbereich* geben allein Sicherheit, um Irrtümer veranlassende Zufallswerte auszuschließen und das wahre Lösungsverhalten zu erkennen.

---

[1]) Die Resultate blieben unverändert, als Schwefelkohlenstoff oder Äther statt Petroläther zur Extraktion diente und das Bichromat durch eine frische Auflösung von krystallisiertem Capsanthin in dem betreffenden Solvens ersetzt wurde.

[2]) XXIV. Mitteilung, vgl. A. **450**, 59 (1926).

[3]) K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 99 (1926).



Digitized by Google

Das Lösungsverhalten ist durch eine Eigentümlichkeit gegenüber anderen Stoffen ausgezeichnet, die im wesentlichen darin besteht, daß in niederen, für die Gefriermethode aber noch gut zugänglichen Lösungsbereichen (0,1—0,5 Proc.) die beobachtete Gefrierpunktsdepression zeitlich zunächst zunimmt, um bei einem Maximum, das auffallenderweise der Molekülgröße eines *Glucosans* entspricht, allmählich doch *unregelmäßig* wieder abzunehmen, um schließlich praktisch 0 zu werden.[1])

Wie wir in folgenden Mitteilungen[2]) zeigen, sind die angeführten Voraussetzungen nicht nur für Cellulosederivate von ausschlaggebender Bedeutung, sondern auch für die Derivate anderer, der Cellulose nahestehender Kohlenhydrate wie Inulin und Glykogen; auch hier beobachtet man dann ein den Cellulosederivaten vollkommen entsprechendes Verhalten. Man wird in der Vermutung kaum fehl gehen, daß die andern Stoffen gegenüber hervortretende Lösungseigentümlichkeit *charakteristisch* für alle sogenannten komplexen Kohlenhydrate, vielleicht überhaupt für alle komplexen Naturstoffe ist.[3])

---

[1]) Auf Grund der großen Unregelmäßigkeit, mit der die Gefrierpunktsdepression abnimmt, neigen wir zu der Annahme (K. Hess, Koll. Beih. Ambronn-Festschrift 1926, S. 96), daß allgemein die jeweils beobachteten Gefrierpunktsdepressionen nicht etwa Molekülen $[(C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_2$, $_3$, $_4$ usw. oder mittleren Werten von Mischungen daraus, sondern wahrscheinlich nur dem Betrage an Molekülen der Größe $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$ entsprechen; die wechselnden Depressionen sind wahrscheinlich auf Lösungszustände zurückzuführen, in denen wechselnde Verhältnisse von Molekülen dieser Größe und aggregierten Molekülhaufen vorliegen, die man vielleicht als winzig kleine Kryställchen auffassen kann, die aber jedenfalls an der Ausbildung der Depressionen unbeteiligt sind. Eine Entscheidung darüber ist vorläufig schwierig, doch können wir mit Sicherheit annehmen, daß die beobachtete maximale Depression einer molekularen Aufteilung bis zu $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$ entspricht. Die Wirkung der gelösten Gase auf den Lösungszustand ist noch nicht geklärt.

[2]) K. Hess u. R. Stahn, A. 455, 104, 115 (1927).

[3]) Dieses in größerem Umfange zu prüfen, halten wir neben der Bemühung, diese Stoffe zum Krystallisieren zu bringen, nach den an der Cellulose gemachten Erfahrungen für die nächstliegende Aufgabe auf dem erweiterten Gebiete der „hochmolekularen" Substanzen.

Digitized by Google

Um das Verhalten möglichst vieler Cellulosepräparate kennenzulernen, haben wir das in Frage stehende Bestimmungsverfahren zunächst noch auf einige weitere Celluloseacetate ausgedehnt.

Bisher waren die wohlkrystallisierten Präparate mit einem annähernd einem Diacetat entsprechenden Acetylgehalt[1]), ferner daraus durch Vervollständigung des Acetylgehaltes erhaltene Triacetate[2]) und schließlich aus besonderen Gründen[3]) unsere früher beschriebene Acetylcellulose A untersucht worden. Diese Reihe haben wir jetzt durch die Untersuchung von durch Acetylierung von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhaltener *amorpher* Triacetylcellulose ergänzt. Durch Umlösen aus Tetrachloräthan haben wir aus diesem Triacetat früher vorzüglich krystallisierte Triacetylcellulose gewonnen. Selbstverständlich werden die Molekulargewichtsbestimmungen auch auf diese Präparate ausgedehnt, vorläufig sei hier nur bemerkt, daß die jetzt kryoskopisch bestimmte amorphe Form dieselben Drehwerte wie die krystallisierte Form zeigt. *Die amorphe Triacetylcellulose schließt sich in ihrem kryoskopischen Verhalten in Eisessig den früher untersuchten Präparaten vollständig an* (Fig. 1).

Wir hielten es weiterhin für wesentlich, auch das Verhalten von sogenannten „Faseracetaten" kennenzulernen, die man nach mehreren Verfahren[4]) aus natürlichen Cellulosefasern — die Ramiefaser eignet sich besonders gut dazu — durch eine schonend durchgeführte Acetylierung in warmer Benzollösung bei vollkommener Erhaltung der Faserstruktur erhält. Wie wir mit unserer zuverlässigen Acetylgruppen-Bestimmungsmethode feststellten, haben solche Faseracetate einen genau auf drei Acetylgruppen je $C_6H_{10}O_5$ stimmenden Acetylgehalt. Sie lösen sich leicht in Eisessig (vgl. S. 95), in warmen Pyridin und spielend in kaltem Chloroform; sie zeigen in diesen Lösungsmitteln dieselben Drehwerte wie

[1]) A. 448, 114 (1926); vgl. auch A. 450, 42 (1926).
[2]) A. 448, 117 Anm. 2, 119 (1926).
[3]) K. Hess u. H. Friese, A. 450, 43 (1926).
[4]) D.R.P. 184201 (B.A.S.F. 1904); vgl. Versuchsteil S. 12 (1926).



Digitized by Google

die bisher untersuchten Triacetate. *Wie aus Fig. 2 hervorgeht, verhält sich auch ein aus Ramiefasern hergestelltes Faseracetat in Eisessig kryoskopisch vollkommen genau so, wie alle*

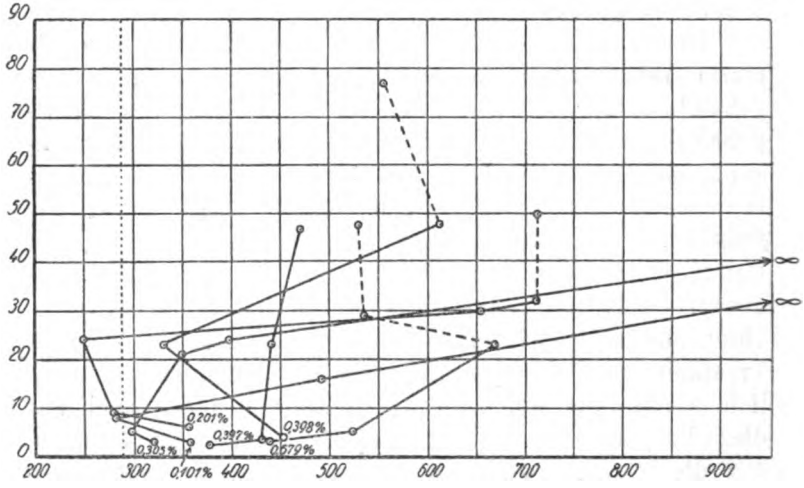



**Fig. 1. Molekulargewichtsbestimmungen von amorphem Triacetat im Vakuum.**

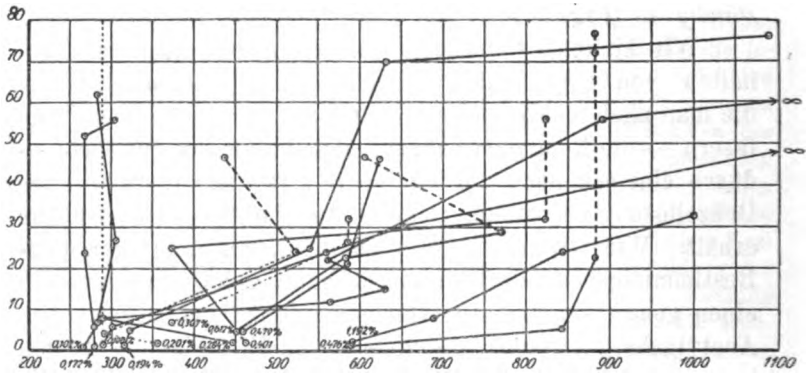



**Fig. 2. Molekulargewichtsbestimmungen von Faseracetat im Vakuum.**

*anderen Celluloseacetate.* In einem Lösungsbereich von 0,1—0,6 Proc. beobachteten wir unter den angeführten Voraussetzungen molekulare Dispergierung bis zu $C_6H_7O_2$

Digitized by Google

$(OCOCH_3)_3$, die auch hier wieder die unverkennbare Tendenz zeigt, mit der Zeit in den „hochmolekularen" Lösungszustand überzugehen.

Das aus solchen Lösungen regenerierte Acetat zeigt alle chemischen Eigenschaften der Ausgangssubstanz. Wir identifizierten beide Präparate durch den Drehwert in Chloroform, Pyridin, sowie den für solche Identifizierungen sehr geeigneten Drehwert des Verseifungsproduktes in Kupferamminlösung.[1])

Das Ramiefaseracetat hier kennenzulernen, war deshalb noch von besonderem Interesse, weil durch milde Verseifung eine Cellulosefaser regeneriert wird, die nach den Befunden von R. O. Herzog[2]) ein mit der ursprünglichen Naturfaser identisches Röntgendiagramm liefert.[3]) Nachdem das Acetat in den Eisessiglösungen bei Konzentrationen von 0,1—0,5 Proc. sich nun auch molekular bis zu den Triacetylglucosanmolekülen auflöst, so kann kaum noch ein Zweifel darüber bleiben, daß dieser Molekülgröße ent-

---

[1]) M. Bergmann meint [A. **449**, 803 Anm. 1 (1926)], daß für die Identifizierung von Kohlenhydraten die Drehwerte in Kupferlösungen nicht geeignet seien, weil dadurch Acetylcellulosen, deren Drehwerte in Pyridin verschieden sind, nicht zu unterscheiden wären. Der von uns [Z. Ang. **37**, 997 (1924)] beobachtete schwankende Drehwert von Acetylcellulosen in Pyridin hängt, wie inzwischen festgestellt worden ist, mit der Gelatinierung der Lösungen zusammen (vgl. dazu S. 103 unserer vorliegenden Abhandlung), wobei eine unregelmäßige Geldoppelbrechung den wahren Drehwert des Acetates überlagert. Verhindert man die Gelbildung durch Zusatz von etwas Aceton, so unterbleibt die Gelatinierung und die Drehwertsunterschiede fallen vollkommen fort. Wir können im Gegensatz zu der Vermutung von Herrn Bergmann die polarimetrische Untersuchung in Kupferamminlösungen für zweifelhafte Fälle nur auf das wärmste empfehlen; da, wo Acetate von Kohlenhydraten durch den Drehwert schwer zu unterscheiden sind, hat sich die Kupfermethode als besonders zuverlässig erwiesen, wie auch besonders die Entwicklung der Licheninchemie lehrt [man vgl. Z. Ang. **37**, 1002 (1924)].

[2]) R. O. Herzog, B. **60**, 601 (1927).

[3]) Herr J. R. Katz-Amsterdam hat dies an den von uns benutzten Präparaten ebenfalls geprüft und bestätigt gefunden.

Digitized by Google

sprechende $C_6H_{10}O_5$-Moleküle auch für die natürliche Faser[1]) gelten, man müßte denn glauben, daß durch den einfachen Lösungsvorgang in Eisessig und die Ausfällung daraus Glucosidbindungen geöffnet und geschlossen würden.[2]) Zu dieser Annahme können wir uns aber in keiner Weise entschließen.

Nachdem nun festgetellt worden ist, daß nicht weniger als fünf dem äußeren Habitus nach so verschiedene Celluloseacetate sich kryoskopisch in Eisessig gleichartig verhalten und nachdem alle vor und nach der molekularen Auflösung dieselben Drehwertskonstanten zeigen, wird man sich kaum der Auffassung entziehen können, daß es sich in diesen Acetaten um ein und dieselbe chemische Substanz mit demselben chemischen Molekül handelt, die unter den verschiedensten äußeren Formen entstehen bzw. abgeschieden werden kann. Allen diesen Formen eine verschiedene chemische Struktur zugrunde zu legen, halten wir bei dem sicheren Nachweis der Identität aller chemischen Eigenschaften für ein unfruchtbares Unterfangen, das nur Veranlassung geben kann, den jetzt in experimenteller Hinsicht vorgezeichneten Weg wieder zu verlieren.

## Versuche.

### 1. Amorphe Triacetylcellulose.

In der XIX. Mitteilung[3]) haben wir das kryoskopische Verhalten eines Präparates von Cellulosetriacetat mitgeteilt, das durch Nachacetylieren von krystallisiertem Cellulosediacetat mit Chlorzink–Essigsäureanhydrid erhalten worden war.[4]) Die Eigenschaften des damals untersuchten

---

[1]) Vgl. dazu K. Hess, Naturw. 1151/1152 (1924). Den Molekülbegriff in den unlöslichen Kohlenhydraten aufzugeben, halten wir für unzweckmäßig. Ebenso halten wir es für eine unnötige Wortspielerei, die nachgewiesenen Molekularbereiche im Rahmen des hier dem Chemiker Zugänglichen anders als *Moleküle* zu bezeichnen.

[2]) Man vgl. dazu H. Staudinger, B. **59**, 3029 (1926).

[3]) A. **448** und zwar S. 116, 117 (hier auch Anm. 2), 119 (1926).

[4]) Die Eigenschaften dieses Triacetates sind in A. **444**, 276 (1925) angegeben.

Digitized by Google

Präparates waren nach der Auflösung dieselben: $[\alpha]_D^0 = -21{,}4$; 62,14 Proc. Essigsäure.

Wir haben jetzt amorphe Triacetylcellulose geprüft, die unmittelbar aus Baumwolle mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink bereitet worden war.

Bevor wir die Ergebnisse dieser Prüfung im einzelnen wiedergeben, müssen wir auf die Löslichkeit dieser Acetate in Eisessig im allgemeinen eingehen. Wir tun dies deshalb etwas ausführlicher, weil offenbar die hier bemerkten Eigentümlichkeiten auch bei vielen andern Substanzen dieser Art zu berücksichtigen sein werden.

### a) Über die Variabilität der Löslichkeit amorpher Triacetylcellulose.

Behandelt man unter möglichst milden Bedingungen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink dargestellte[1]) amorphe Triacetylcellulose bei Raumtemperatur (18—20°) mit Eisessig, so löst sich darin nur ein beschränkter Anteil (vgl. unten) auf. Behandelt man diesen nach der vorsichtigen Abscheidung aus der Eisessiglösung (z. B. durch Eingießen unter Turbinieren in kaltes Wasser, erschöpfendes Auswaschen der Essigsäure, Verdrängen des Wassers durch Alkohol und Trocknen an der Luft) erneut mit Essigsäure, so kann man diesem Präparat bei Zimmertemperatur ebenfalls nur einen beschränkten Anteil entziehen, und sofort, bis man zuletzt praktisch nur bei 18—20° unlösliche Acetatfraktionen hat. Die Löslichkeit des primären Acetates ist also durch die Umfällungen verändert worden. Die Präparate lösen sich dann aber bei erhöhter Temperatur in Eisessig. Dabei beobachtet man wieder dasselbe Verhalten wie bei Zimmertemperatur, indem z. B. bei 45° etwa zunächst nur 50 Proc. in Lösung gehen, von dem vorsichtig abgeschiedenen, löslichen Anteil bei wiederholter Eisessigbehandlung bei 45° wieder nur ein Bruchteil löslich ist, und so fort, bis man zuletzt nur Fraktionen hat, die praktisch bei 45° in Eisessig unlöslich sind. Das läßt sich

[1]) H. Ost, Z. Ang. 32, 68 (1919).

Digitized by Google

dann für 60° und auch noch für 90° im gewissen Umfange so fortsetzen. Die bei 90° unlöslichen Präparate haben aber keine Neigung, bei 100° noch unlösliche Anteile zurückzulassen, wenigstens dann nicht, wenn man sie dieser Temperatur genügend lange aussetzt. Diese Eigentümlichkeit des Lösungsverhaltens muß bei der Angabe[1]) der Löslichkeit von Cellulosetriacetat in Eisessig berücksichtigt werden. Das Verhalten ähnelt dem früher schon für Aceton beobachteten[2]); eingehendere Versuche liegen aber für Aceton noch nicht vor. Das Verhalten wird vermutlich auch für andere Lösungsmittel mehr oder weniger ausgeprägt in Frage kommen.

Jeweils bei höherer Temperatur in Lösung gebrachte Präparate bleiben darin klar gelöst, auch wenn man mit der Temperatur die Grenze weit unterschreitet (z. B. Raumtemperatur), bei der das Präparat ursprünglich vom Eisessig nicht aufgenommen worden war.

Wie diese Erscheinung zu deuten ist, entzieht sich vorläufig unserer Beurteilung. Wir haben zunächst an chemische Ursachen gedacht. Alle untersuchten Fraktionen lassen aber keinen wesentlichen Unterschied im Drehwert, im Acetylgehalt oder sonst im chemischen Verhalten erkennen, so daß eine grundsätzlich chemische Verschiedenheit der Präparate das beobachtete Verhalten nicht erklären kann.

Demgegenüber sind zwei andere Möglichkeiten wahrscheinlich.

1. Das Verhalten beruht auf der Anwesenheit geringer, nur schwer nachweisbarer Mengen von Verunreinigungen (z. B. Acetolysenprodukte). Diese begünstigen die Löslichkeit in Eisessig bei niedrigerer Temperatur. In dem Maße wie die Verunreinigungen bei der fraktionierten Behandlung herausgeschafft werden, geht das Celluloseacetat schwerer in Lösung, in dem Sinn, daß jeweils die Verunreinigungen bei der Eisessigbehandlung von diesem leichter aufgenommen werden als die Acetylcellulose und nur wieder einen Bruchteil davon zur Lösung veranlassen.

---

[1]) Vgl. dazu z. B. K. Hess und Mitarbeiter, A. 435, 49 (1923).

[2]) H. Ost, Z. Ang. 32, 79 (1919); vgl. dazu unsere Bemerkung, A. 444, 266 Anm. 8 (1925).

Digitized by Google

2. Bei den bei der Fraktionierung verwendeten Lösungskonzentrationen handelt es sich nicht um molekulare, sondern micellare Lösungen. Es könnte nun so sein, daß größere Micellen von Eisessig weniger leicht peptisiert werden als kleinere, und daß wir es bei der oben geschilderten Fraktionierung mit einer Aufteilung der Acetylcellulose in Fraktionen verschiedener Micellengröße zu tun haben, in dem Sinn, wie dies von J. Duclaux und E. Wollmann[1]) in wichtigen Arbeiten für Nitrocellulose nachgewiesen worden ist. Die mit der Zahl der Fraktionierungen für den löslichen Anteil zu beobachtende Abnahme der Viskosität könnte in diesem Sinne gedeutet werden. Dann müßte wohl angenommen werden, daß in den ursprünglich in Eisessig leichter löslichen Präparaten die kleinmicellaren Anteile die Peptisierung der gröbermicellaren begünstigt. Will man nicht annehmen, daß dieser Einfluß der kleinmicellaren Anteile sehr groß ist, so bleibt schwer verständlich, daß nach der Fraktionierungsoperation praktisch der größte Teil in Eisessig bei Zimmertemperatur unlöslich geworden ist.

Der Möglichkeit 1 haben wir für unsere kryoskopischen Versuche dadurch Rechnung getragen, daß wir nur in kaltem Eisessig unlösliche, sorgfältig fraktionierte Präparate verwandt haben.

Als Ausgangsmaterial für die untersuchte Acetylcellulose dienten Baumwollinters, die durch eine unter Luftausschluß vorgenommene Abkochung mit 2n-Natronlauge sorgfältig gereinigt und in ihrem negativen Verhalten gegen Chlordioxyd geprüft worden waren. Das Cellulosepräparat war durch seine Drehwertskurve in Kupferamminlösung genauestens charakterisiert worden.[2]) Die Acetylierung wurde nach der Vorschrift von H. Ost[3]) bei 30° vorgenommen.

Nachdem die Faser im Verlaufe weniger Wochen gleichmäßig durchgequollen war, wurde unter Schütteln mit der gleichen Gewichtsmenge Eisessig aufgenommen und die Lösung unter kräftigem Turbinieren in eine reichliche Menge eiskaltes Wasser eingegossen. Die nach dem gründlichen Waschen und vorsichtigen Trocknen erhaltene Acetylcellulose zeigte folgende Eigenschaften:

[1]) J. Duclaux und E. Wollmann, B. [4] 27, 414 (1920); C. 1920, III, 233; vgl. auch unsere Erfahrungen bei krystallisierter Acetylcellulose; A. 444, 286—287 (1925).

[2]) K. Hess, E. Messmer u. N. Lubitsch, A. 444, 299, 309 (1928).

[3]) H. Ost, Z. Ang. 32, 68 (1919).

Digitized by Google

0,2330 g Subst. verbrauchten nach der Methode von Hess und Weltzien[1]) 38,65 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f$ = 0,06068).

Gef. 62,52 Proc. Ber. 62,51 Proc. Essigsäure.

0,2035 g Subst.: 0,0002 g Asche. Gef. 0,1.

$[\alpha]_D^{17}$ = (100 × 0,31) : (1 × 1,620) = − 19,13° (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18}$ = (100 × 0,287) : (1 × 1,490) = − 19,26° (Tetrachloräthan).

$[\alpha]_D^{20}$ = (100 × 0,48) : (1 × 1,680) = − 28,57° (Pyridin-Aceton 4:1).[2])

## Fraktionierung des Präparates durch Eisessig.

Der Eisessig war durch etwa 8 maliges Ausfrieren von reinstem käuflichem bis zum konstantem Schmelzpunkt gereinigt worden. Schmelzp. 16,36° (lufthaltig) (in Beckmann-Apparatur bestimmt).

Das Präparat wurde in drei Versuchen im Thermostaten bei verschiedener Temperatur je 3 mal mit je der 10 fachen Menge Eisessig unter öfterem Umschütteln ausgezogen und zwar bei *Versuch 1* je 24 Stunden *bei 30°*, *bei Versuch 2* je 2 Stunden *bei 45°* und bei *Versuch 3* je 1 Stunde bei *60°*. Hierbei ging bei der ersten Extraktion bereits der wesentlichste Anteil des Extrahierbaren in Lösung. Z. B. 76 Proc. (erstmaliges Ausschütteln bei Versuch 1), bei der nachfolgenden noch 19 Proc. und bei der dritten Extraktion noch 5 Proc., so daß nach dreimaligem Ausschütteln praktisch Erschöpfung erreicht war. Die jeweilige Extraktionsdauer konnte bei Versuch 2 und 3 wesentlich abgekürzt werden, weil bei den höheren Temperaturen die jeweils extrahierbaren Anteile wesentlich schneller gelöst werden. Dabei ist noch zu bemerken, daß mit der Annäherung der Extraktionstemperatur an die Temperatur, bei der sich schließlich das gesamte Celluloseacetat auch nach der Fraktionierung auflöst, nämlich etwa 100°, die Mengenverhältnisse bei der dreimalig wiederholten Extraktion sich immer mehr ausgleichen, und die Grenze der Erschöpfung immer verwischter wird.

---

[1]) A. 443, 110 (1925); alle Acetylbestimmungen wurden wieder in dieser Weise ausgeführt.

[2]) Man vgl. dazu S. 101.

Digitized by Google

Der jeweils verbleibende unlösliche Anteil wurde durch Zentrifugieren, Waschen mit Eisessig und Verdrängen des Eisessig durch Alkohol usw. isoliert, der lösliche Anteil wie oben durch Eingießen in Wasser usw. Die durch die drei Extraktionen erhaltenen Lösungen wurden in der Regel gemeinsam aufgearbeitet, nachdem wir uns wiederholt davon überzeugt hatten, daß die einzelnen Extrakte im Drehwert übereinstimmten: z. B. 1. Extraktion $[\alpha]_D^{18^0} = -19{,}59^0$ (62,94 Proc. $CH_3COOH$), 2. Extraktion $[\alpha]_D^{18^0} = -19{,}68^0$ (62,88 Proc. $CH_3COOH$), 3. Extraktion $[\alpha]_D^{18^0} = -19{,}89^0$ (62,73 Proc. $CH_3COOH$).

Wir haben uns schließlich davon überzeugt, daß einmal bei 18—20° unlöslich gewordenes Material nicht durch längere Behandlung von Eisessig doch aufgenommen wird; ein in Eisessig bei dieser Temperatur suspendiert bleibendes Präparat wurde selbst im Verlauf von $2^1/_2$ Jahren von darüber stehendem Eisessig nicht aufgenommen. Beim Erhitzen auf 90° ging die suspendierte Substanz schnell in Lösung.

| Vers.-Nr. | Angew. Menge in g | Unlöslicher Anteil | | | Löslicher Anteil | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | $[\alpha]_D^{18}$ [1] (Chloroform) | % $CH_3$-COOH (ber. 62,53) | g | $[\alpha]_D^{18}$ (Chloroform) | % $CH_3$-COOH (ber. 62,53) |
| 1 | 50 | 21,5 | −19,7 | 62,9 | 28,2 | −14,7 | 63,0 |
| 2 | 50 | 28 | −19,7 | 62,5 | 21,65 | −21,2 | 62,5 |
| 3 | 25 | 11,5 | −21,9 | 62,5 | 13,2 | −20,7 | 62,7 |

Der lösliche Anteil der 3 Versuche wurde mit frischen Eisessig im Thermostaten behandelt, und zwar wieder je 3 mal unter den gleichen Bedingungen wie oben, also bei Versuch 1 3 mal mit je der 10fachen Menge Eisessig je 24 Stunden bei 30°, bei Versuch 2 analog je 2 Stunden bei 45° und bei Versuch 3 entsprechend bei 60°. Wieviel dann von dem löslich gewesenen Anteil von Eisessig aufgenommen wurde, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

[1]) Hier und in den beiden folgenden Tabellen betrug die Fehlergrenze ± 0,4 bis 0,6°.

Digitized by Google

| Vers.-Nr. | Angew. Menge d. lösl. gewes. Anteils in g | Unlöslicher Anteil | | | Löslicher Anteil | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | $[\alpha]_D^{18}$ | % $CH_3$. COOH | g | $[\alpha]_D^{18}$ | % $CH_3$. COOH |
| 1 | 25 | 8,95 | −17,6 | 62,2 | 15,9 | −20,2 | 62,4 |
| 2 | 20 | 4,4 | −23,2 | 62,7 | 15,55 | −22,5 | 62,1 |
| 3 | 12 | 4,2 | −21,0 | 62,7 | 7,45 | −19,8 | 62,8 |

Die löslichen Anteile wurden nochmals mit frischem Eisessig genau wie oben behandelt und gaben dann folgendes Bild:

| Vers.-Nr. | Angew. Menge d. lösl. gewes. Anteils in g | Unlöslicher Anteil | | | Löslicher Anteil | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | g | $[\alpha]_D^{18}$ | % $CH_3$ COOH | g | $[\alpha]_D^{18}$ | % $CH_3$ COOH |
| 1 | 12 | 5,5 | −16,8 | 62,2 | 6,4 | −17,5 | 63,2 |
| 2 | 12 | 5 | −18,7 | 62,9 | 6,65 | −21,9 | 62,6 |
| 3 | 6 | 1,95 | −20,2 | 62,1 | 3,95 | −20,1 | 62,8 |

Wir haben schließlich noch das Rohacetat bei 90° dreimal mit der 10fachen Menge Eisessig extrahiert und 16 Proc. in Eisessig dabei unlöslich gefunden. Bei 100° ging alles in Lösung.

Aus diesen Versuchen wird man mit genügender Sicherheit folgern können, daß die inkonstante Löslichkeit nicht durch chemische Ursachen begründet ist.

### b) Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig.

Für die Molekulargewichtsbestimmungen wurde der in Eisessig von 60° unlösliche Anteil benutzt, vgl. die erste Tabelle, Versuch Nr. 3. Vor der Bestimmung wurde das Präparat noch einmal in warmem Eisessig (90°) aufgenommen, mit Äther gefällt, mit Alkohol gewaschen. Die Substanz hatte folgende Eigenschaften:

0,1056 g Subst.: 18,15 ccm $^n/_{20}$-$BaOH_2$ ($f = 0{,}06068$).

Gef. 62,61 Proc. Ber. 62,53 Proc. Essigsäure.

$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0{,}32) : (1 \times 1{,}415) = -22{,}62°$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{9} = (100 \times 0{,}29) : (1 \times 1{,}024) = -28{,}32°$ (Pyridin–Aceton, 4 : 1).

Digitized by Google

Das dem Acetat zugrunde liegende Kohlenhydrat war nach der vorsichtigen Verseifung mit n-methylalkoholischer Natronlauge wie üblich[1]) bei 4 MMol $C_6H_{10}O_5$, 10 MMol $Cu(OH)_2$ und 20 MMol NaOH in 100 ccm Lösung polarimetrisch bestimmt worden: $\alpha^{20}_{435.8} = -3{,}40^0$, d. i. praktische Übereinstimmung mit dem Drehwert der verwendeten gereinigten Linters: $\alpha^{20}_{435.8} = -3{,}39^0$.[2])

Die Bestimmung wurde in der in Fig. 3 dargestellten Apparatur vorgenommen, an der wir gegenüber der früher[3]) angegebenen noch

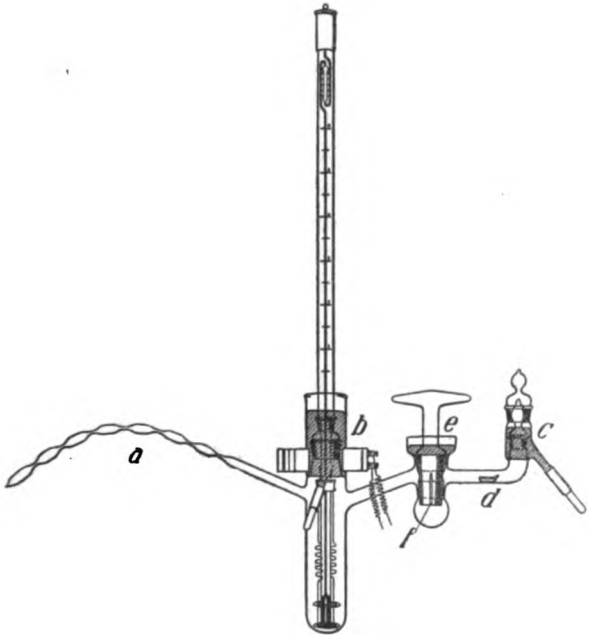



Fig. 3. Vakuumapparatur für Molekulargewichtsbestimmungen.

einen mit 1 cm breiter Bohrung versehenen Glasschliff angebracht haben, damit während des Einstellens des Gefrierpunktes des Lösungsmittels dieses sich nicht auf die bei *b* befindlichen Substanz konden-

---

[1]) Vgl. A. 435, 137 (1923); wir danken Herrn Messmer für die Ausführungen der meisten in dieser Arbeit vorkommenden Drehwerte in Kupferlösungen.

[2]) Vgl. A. 444, 309 (1925); Diss. Ljubitsch, Berlin 1926, S. 37; auch den hier angegebenen Drehwert verdanken wir Herrn Ljubitsch.

[3]) A. 448, 101 (1926).

Digitized by Google

sieren kann. Bei *f* ist eine Schliffkanüle angebracht, damit auch der unter dem Hahnküken befindliche Raum luftfrei gepumpt werden kann. Nach dem Einstellen des Gefrierpunktes des Eisessigs wird der Hahn geöffnet, und das Schiffchen durch Senken des Apparates in den Eisessig befördert. Zur Lösung wurde vorsichtig bis 60° erwärmt.[1]) Im übrigen werden alle Operationen, wie früher angegeben, durchgeführt. Die Ablesungen waren stets Mittelwerte aus mindestens sechs aufeinander folgende Ablesungen, die selbst untereinander auf ±0,001° übereinstimmten. Aus Gründen der Raumersparnis verzichten wir auf die Wiedergabe der zahlreichen Einzelbestimmungen und beschränken uns auf die graphische Darstellung in Fig. 1.

Nach der Bestimmung wurde das Präparat aus der Eisessiglösung durch Fällen mit Äther und Auswaschen wie oben regeneriert. Es zeigte dann folgende Eigenschaften:

$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0{,}32) : (1 \times 1{,}400) = -22{,}86°$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{19} = (100 \times 0{,}36) : (1 \times 1{,}245) = -28{,}91°$ (Pyridin–Aceton, 4 : 1).

Der Drehwert des aus dem Acetat durch Verseifung mit $^n/_2$-methylalkoholischer Natronlauge erhaltenen Kohlenhydrates war bei den angegebenen Lösungskonzentrationen $\alpha_{435,8}^{20} = -8{,}38°$.

### 2. Triacetylcellulose in Faserform (Faseracetat).

Als Ausgangsmaterial benutzten wir eine reine Ramiefaser, die mit verdünnter Hypochloritlösung gebleicht, und hinterher mit 2-proc. warmer Natronlauge unter Luftabschluß behandelt worden war. Da die Ramiefaser des Handels zum besseren Verspinnen mit Öl imprägniert ist, so ist es unbedingt notwendig, von einer Ware auszugehen, die von dieser Prozedur verschont geblieben ist. Die benutzte Ramie ist früher[2]) in Kupferlösung polarimetrisch auf das genaueste charakterisiert worden.

Die Acetylierung nahmen wir nach der Vorschrift des D.R.-P. 184201 Beispiel 1 vor. 10 g gereinigte Ramiefaser mit 30 Proc. möglichst gleichmäßig verteiltem Wassergehalt — dies am besten dadurch erreicht, daß die Faser mit Wasser vollständig benetzt, dann scharf abgepreßt wird, wonach die Faser noch etwa 40 Proc. Wasser zurückhält, das dann durch langsames Abdunsten am besten in einer

[1]) Die Erwärmung hat auf die Gefrierpunktsdepression keinen Einfluß, vgl. Hess-Schultze, A 448, 115 (1926).

[2]) K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. 444, 294, 308 (1925).

Digitized by Google

lose verschlossenen größeren Stöpselflasche auf 30 Proc. vermindert wird — werden mit 60 g Essigsäureanhydrid, die mit 0,15 g Schwefelsäure vermischt sind, versetzt, und dann mit 180 g Benzol übergossen. Im Wasserbade wird allmählich auf 70—75° erwärmt, bis die Faser in Chloroform löslich geworden ist. Die Zeit schwankt etwas mit dem Material; nach etwa 8 Stunden ist die Reaktion in der Regel beendet. Nach dem Abpressen wird die Faser mit Benzol und schließlich mit Alkohol gewaschen. Das Präparat ist schwefelsäurefrei. Es hat die äußere Form der ursprünglichen Faser vollkommen behalten. Die acetylierte Faser ist von großer Festigkeit.[1]) Sie löst sich leicht in Chloroform und auffallenderweise auch leicht in kaltem Eisessig, was gegenüber den Eigenschaften des amorphen gefällten Präparates besondere Beachtung verdient.

0,1159 g Subst.: verbrauchten 20,6 ccm $^n/_{30}$-$Ba(OH)_2$ ($f$ = 0,06068), gef. 62,72 Proc. Ber. 62,51 Proc. Essigsäure. Gef. 0,19 Proc. Asche.

$[\alpha]_D^{18}$ = (100 × 0,24) : (1 × 1,088) = − 22,06° (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18}$ = (100 × 0,305) : (1 × 1,030) = − 29,61° (Pyridin–Aceton 4:1).

Das wie üblich verseifte Faseracetat gab eine Cellulosefaser, deren Drehwert in Kupferlösungen mit der Ausgangsramie übereinstimmte:

Ramie $\alpha_{435,5}^{20°}$ = − 3,4°; Regenerat $\alpha_{435,8}^{20}$ = − 3,43°.

### *Molekulargewichtsbestimmungen.*

Apparatur wie S. 93. Ausführung der Operationen wie oben. Fehlergrenze der Ablesung ± 0,001°. Der Gefrierpunkt wurde nur angenommen, wenn sechs aufeinander folgende Ablesungen innerhalb von 0,002° schwankten. Von diesen wurde das Mittel gebildet, so daß der wahrscheinliche Fehler noch kleiner als ± 0,001° ist.

Der Wert ∞ wurde nicht immer ganz erreicht. Es wurde auch beobachtet, daß die Depressionen nach vorangehender Abnahme langsam wieder zunehmen. Vgl. z. B. in Fig. 2 die gestrichelten Kurvenabschnitte.

Wegen der besonderen Bedeutung dieses Präparates für den Faseraufbau geben wir einige Bestimmungen ausführlich wieder, aus

[1]) Über die Zugfestigkeit entsprechend unter Faserformwahrung hergestellten Nitroramie vgl. Hans Ambronn, Koll. Z. 13, 203, Anm. 9 (1913). Angaben über die Acetoramie haben wir nicht gefunden.

Digitized by Google

denen bei Berücksichtigung der Fehlergrenze der Ablesung der Wert der errechneten Mol.-Gewichte beurteilt werden mag.[1])

| Konzentration in Proc. | Zeit nach dem Einwerfen des Schiffchens in Stunden | $\Delta$ | Mol.-Gew. (ber. 288) |
|---|---|---|---|
| 0.100 | $1^1/_2$ | 0,0135 | 289 |
| | 6 | 0,013 | 300 |
| | 24 | 0,007 | 558 |
| | 30 | 0,006 | 651 |
| | 48 | 0,000 | $\infty$ |
| 0,102 | 1 | 0,015 | 265 |
| | 7 | 0,014 | 284 |
| | 27 | 0,013 | 306 |
| | 62 | 0,014 | 284 |
| 0,172 | 1 | 0,024 | 279 |
| | 6 | 0,024 | 279 |
| | 52 | 0,025 | 268 |
| | 56 | 0,022 | 305 |
| 0,0194 | $1^1/_2$ | 0,024 | 315 |
| | 5 | 0,0235 | 322 |
| | 25 | 0,014 | 540 |
| | 70 | 0,012 | 631 |
| | 76 | 0,007 | 1080 |
| | 92 | 1,006 | 1264 |
| 0,284 | 2 | 0,024 | 446 |
| | 8 | 0,037 | 289 |
| | 12 | 0,019 | 564 |
| | 15 | 0,017 | 629 |
| | 32 | 0,019 | 564 |
| | 56 | 0,012 | 893 |
| | 60 | 0,007 | 1528 |
| | 76 | 0,002 | annähernd $\infty$ |

Aus der Eisessiglösung wurde das molekular gelöst gewesene Triacetat mit Äther gefällt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet:

[1]) Die vierte Stelle nach dem Komma wurde durch Mittelwertsbildung erhalten.

Digitized by Google

0,1273 g Subst.: 21,65 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f$ = 0,06068).

Gef. 61,95 Proc. Ber. 62,51 Proc. Essigsäure.

$[\alpha]_D^{20}$ = (100 × 0,265) : (1 × 1,207) = − 21,95° (Chloroform).

$[\alpha]_D$ = (100 × 0,35) : (1 × 1,193) = − 29,34° (Pyridin–Aceton 4:1).

Das nach der Verseifung erhaltene Kohlenhydrat zeigte unter den bekannten Bedingungen in Kupferlösung $\alpha_{4\,8\,5,8}^{2\,0}$ = − 3,40°.

### 3. Nachtrag zur Molgewichtsbestimmung von Triacetylcellulose A.

Gelegentlich eines Vergleiches mit den von Hess und Friese[1]) aufgefundenen Hexacetylbiosan aus Cellulose war das kryoskopische Verhalten von Triacetylcellulose A bereits mitgeteilt worden. Wir holen hier die Bekanntgabe der Eigenschaften des verwendeten Präparates nach.

Wie wir früher[2]) ausdrücklich hervorgehoben haben, konnten die damals gewonnenen Präparate noch nicht als rein bezeichnet werden, was wir einerseits dem gegenüber normalen Celluloseacetaten niedrigeren Drehwert in Chloroform — Acetat A $[\alpha]_D$ = − 16,7°, Cellulosetriacetat (Chlorzinkverfahren) $[\alpha]_D$ = etwa 20—22° — andererseits dem um 20° niedrigeren Zersetzungspunkt entnahmen. Bei der Verseifung von Acetat A mit $^1/_n$ methylalkoholischer Natronlauge verbleiben bereits Anteile der Verunreinigung in der alkalischen Lauge. Die Reinigung des Kohlenhydrates vervollständigten wir früher dann durch eine Umfällung aus 2n-Alkali mit Ammoniak. Das dann anfallende Kohlenhydrat verhielt sich polarimetrisch in Kupferlösung fast genau wie Fasercellulose (die Drehwerte lagen nur unwesentlich niedriger), so daß wir dieses Kohlenhydrat als eine alkalilösliche Modifikation der Naturfaser (Cellulose A) bezeichnet haben. Um nun zu reinem Acetat A zu kommen, kann man das Kohlenhydrat reacetylieren, was mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink auch gelingt. Für den in Frage stehenden Zweck haben wir aber das unmittelbar bei der Acetylierung mit Acetylchlorid anfallende Acetat A

[1]) K. Hess u. H. Friese, A. 450, 43 (1926).

[2]) K. Hess u. W. Weltzien, A. 435, 49, Anm. 1 (1923).



Digitized by Google

durch Fraktionieren aus organischen Lösungsmitteln zu reinigen versucht, und, soweit erkennbar, mit Erfolg.

50 g des nach der früheren Vorschrift[1]) bereiteten Acetates A ($[\alpha]_D = -15{,}6^0$; Chloroform) wurden mit der 30fachen Menge Eisessig gelöst, und mit 750 ccm Äther unter gutem Umrühren versetzt. Der nach 24 Stunden ausgeschiedene Anteil wurde abzentrifugiert, und zeigte nach dem Auswaschen, Trocknen usw. $[\alpha]_D^{18} = -18{,}7^0$ (30,3 g). Die Mutterlauge ergab, in ähnlicher Weise fraktioniert gefällt, Fraktionen von teilweise niedrigerem Drehwert, die indessen hier unberücksichtigt blieben; durch ihre systematische Weiterfraktionierung würde sich zweifellos die Ausbeute an der schließlichen Reinsubstanz wesentlich erhöhen. Die Hauptfraktion wurde in 900 ccm Eisessig aufgenommen, wieder mit 450 ccm Äther gefällt, wobei nach 24 Stunden eine erste Fraktion (21 g) von $[\alpha]_D^{18} = -18{,}2^0$ und durch Nachfällung der Mutterlauge mit 150 ccm Äther eine zweite Fraktion (6,4 g) von $[\alpha]_D^{18} = -19{,}5^0$ erhalten wurde. Die Hauptfraktion wurde in gleicher Weise nochmals gefällt und ergab 16,8 g vom Drehwert $[\alpha]_D^{18} = -19{,}5^0$. Mit diesem Drehwert haben wir uns begnügt, wenn er auch noch 1—2° unterhalb dem für ganz reine Cellulosetriacetate liegt. Die Gesamtausbeute betrug also 23,2 g, d. i. 46,4 Proc., die sich aber bei vollständiger Aufarbeitung des Materials unzweifelhaft noch wesentlich erhöhen läßt. Zersetzp. 280—285°.

0,1010 g Subst.: 17,25 ccm $^n/_{20}$-$(BaOH)_2$ ($f = 0{,}06068$).

Ber. 62,51 Proc. Gef. 62,22 Proc. Essigsäure.

$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0{,}58) : (1 \times 2{,}968) = -19{,}52^0$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0{,}545) : (1 \times 1{,}920) = -28{,}38^0$ (Pyridin–Aceton 4:1).

Das Triacetat der in 2 n-Alkali löslichen Cellulose A stimmt also in den Drehwerten mit den Triacetaten alkaliunlöslicher Cellulose jetzt recht befriedigend überein. Die durch Verseifen mit 2 n methylalkoholischer Natronlauge aus diesem Acetat gewonnenen Cellulose A hatte gegenüber dem Verseifungsprodukt des Acetates vor der fraktionierten Fällung wesentlich an Löslichkeit in 2 n-Natronlauge eingebüßt. Beim 48stünd. Schütteln mit der Lauge bei Zimmertemperatur und Luftabschluß blieben 20 Proc. in nur gequollenem Zustand in der Lauge suspendiert. Wir haben es also hier mit einem Beispiel zu tun, das zeigt, wie stark geringe Verunreinigungen den äußeren Charakter von Substanzen dieser Art verändern können.

[1]) A. **435**, 62 (1923).

Digitized by Google

Der Drehwert des Cellulosepräparates in Kupferlösung war $\alpha_{435,8}^{20} = -3{,}34^0$.

## 4. Nachtrag zur Molgewichtsbestimmung von krystallysierter Diacetylcellulose.

Wir benutzen die Gelegenheit, um einige Angaben des in der XIX. Abhandlung kryoskopisch ausführlich durchgemessenen Cellulosediacetates nachzuholen. Das damals verwendete Präparat entstammte der Untersuchung in A. **444**, 281, Anteil B (1925) und hatte vor der molekularen Lösung folgende Eigenschaften:

52,11 Proc. Essigsäure:

$[\alpha]_D^{17} = (100 \times 0{,}063) : (1 \times 1{,}578) = -4{,}01^0$ (Chlorform–Alkohol, 9 : 1).

$[\alpha]_D^{17} = (100 \times 0{,}063) : (1 \times 1{,}550) = -3{,}87^0$ (Chloroform–Alkohol, 9 : 1).

$[\alpha]_D^{19} = (100 \times 0{,}26) : (1 \times 1{,}254) = -20{,}73^0$ (Pyridin–Aceton, 4 : 1).

$[\alpha]_D^{17} = (100 \times 0{,}34) : (1 \times 1{,}620) = -21{,}42^0$ (Pyridin).

$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0{,}3) : (1 \times 1{,}485) = -20{,}20^0$ (Pyridin).

Der Drehwert des dem Acetat entsprechenden Kohlenhydrates in Kupferlösung ist unter den bekannten Verhältnissen $[\alpha]_{435,8}^{20} = -3{,}44^0$; er stimmt also mit einer natürlichen Fasercellulose vollständig überein.

Nach der molekularen Auflösung in Eisessig:

$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0{,}055) : (1 \times 1{,}304) = -4{,}22^0$ (Chloroform–Alkohol, 9 : 1).

$[\alpha]_D^{18} = (100 \times 0{,}32) : (1 \times 1{,}526) = -20{,}96^0$ (Pyridin).

$[\alpha]_D^{19} = (100 \times 0{,}24) : (1 \times 1{,}220) = -19{,}67^0$ (Pyridin–Aceton, 4 : 1).

Der Drehwert des zugrunde liegenden Kohlenhydrates in Kupferlösung ist $\alpha_{435,8}^{20} = -3{,}46^0$.

Außerdem haben wir noch ein zweites Präparat auf seine Eigenschaften vor und nach dem molekularen Lösen in Eisessig geprüft.

*Vor dem Auflösen*:

0,0977 g Subst.: 14,40 ccm $n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$). — 0,0962 g Subst.: 14,20 ccm $n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$).

Ber. 53,77 Proc. Gef. 53,69 Proc. Essigsäure.

$[\alpha]_D^{17} = (100 \times 0{,}08) : (1 \times 1{,}607) = -4{,}98^0$ (Chloroform–Alkohol, 9 : 1).

$[\alpha]_D^{17} = (100 \times 0{,}35) : (1 \times 1{,}590) = -22{,}01^0$ (Pyridin).

$[\alpha]_D = (100 \times 0{,}30) : (1 \times 1{,}347) = -21{,}53^0$ (Pyridin–Aceton, 4 : 1).

Der Drehwert des entsprechenden Kohlenhydrates in Kupferlösung war $\alpha_{435,8}^{20} = -3{,}40^0$.



Digitized by Google

*Nach der molekularen Auflösung in Eisessig:*

0,1310 g Subst.: 19,15 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f$ = 0,06068).

Gef. 53,25 Proc. Essigsäure.

$[\alpha]_D^{17}$ = (100 × 0,055) : (1 × 1,282) = − 4,28° (Chloroform–Alkohol, 9:1).

$[\alpha]_D^{18}$ = (100 × 0,28) : (1 × 1,254) = − 22,33° (Pyridin).

$[\alpha]_D^{19}$ = (100 × 0,28) : (1 × 1,341) = − 20,88° (Pyridin–Aceton, 4:1).

Der Drehwert des entsprechenden Kohlenhydrates in Kupferlösung war $\alpha_{18,8}^{20}$ = − 3,41°.

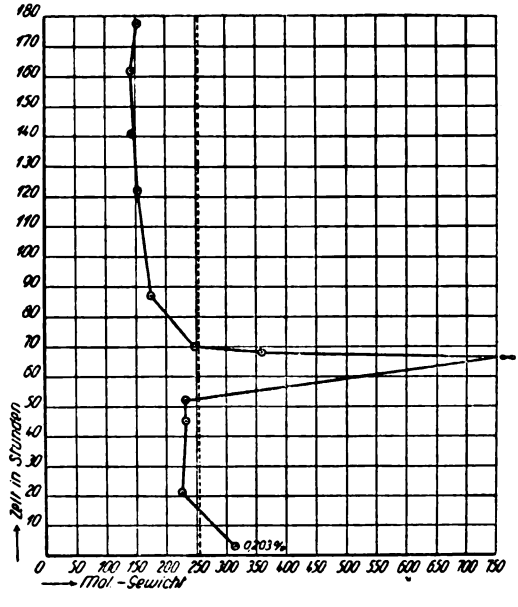



Fig. 4. Molekulargewichtsbestimmungen von Cellulosediacetat im Vakuum und nachfolgend bei Luftzutritt.

Da trotz unserer früheren Warnung von anderen Autoren (vgl. die folgende Mitteilung) der Lufteinfluß auf die Molekulargewichtsbestimmungen von den Celluloseacetaten nahestehenden Kohlenhydratacetaten nicht berücksichtigt worden ist, so sei durch Fig. 4 auf diesen Einfluß am Beispiel der krystallisierten Diacetatpräparate nochmals ausdrücklich hingewiesen.

Digitized by Google

Nachdem zunächst im Vakuum wie früher der Lösungszustand bis zum Verschwinden der Depression beobachtet worden war, haben wir in diesem Lösungsstadium unter sorgfältiger Abhaltung von Feuchtigkeit Luft in die Apparatur eintreten lassen. Zu diesem Zweck war in der Apparatur (Fig. 1) der Glasstopfen bei *c* durch ein eingeschliffenes Capillarrohr ersetzt, das während der Bestimmung bei Luftausschluß im Vakuum abgeschmolzen war. Dieses wurde im gegebenen Augenblick mit Trockenröhren verbunden und abgebrochen. Nach dem Einströmen der Luft wurde gerührt und der Eisessig gekühlt. Dann wurde die Capillare *a* geöffnet und 4 Stunden lang unter Rühren ein langsamer trockner Luftstrom durchgeleitet.[1]) Die Depression nahm darauf sehr schnell zu und stieg über den $C_6H_{10}O_5$ entsprechenden Betrag um ein beträchtliches. Selbstverständlich sind die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen der Lösung *nach* Eintritt von Luft auf dem Gefrierpunkt des Eisessig bei Luftgegenwart bezogen.

## 5. Das Verhalten des Drehwertes von Acetylcellulosen in Pyridin.

Wir haben vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht[2]), daß Triacetylcellulosen in Pyridin eine bald nach der Auflösung darin einsetzende Mutarotation zeigen. Zahlreich durchgeführte Bestimmungen an den verschiedensten Präparaten von Triacetylcellulose zeigten, daß diese Mutarotation vollständig regelmäßig ist, z. B.:

| Präparat | $[\alpha]_D^{18}$ (Chloroform) | Enddrehwert in Pyridin |
|---|---|---|
| Amorphe Triacetylcellulose (Chlorzink) | − 22,62 | $[\alpha]_D^{19} = -58{,}12$ |
| Dasselbe nach molekularer Lösung in Eisessig . . . . . | − 22,86 | − 54,40 |
| Faseracetat . . . . . | − 22,06 | − 69,89 |

Da der Mutarotation *Gelatinierung* parallel geht, so lag es nahe, diese für die Unregelmäßigkeit des Enddrehwertes, sowie auch für die Mutarotation überhaupt verantwortlich

[1]) Durch Blindversuche an reinem Eisessig in derselben Apparatur hatten wir vorher festgestellt, daß unter normalen Bedingungen der Gefrierpunkt des Eisessigs während 4stündigen Durchleitens von trockner, kohlensäurefreier Luft sich nicht ändert (± 0,001°).

[2]) K. Hess, Z. Ang. 37, 997 (1924).

Digitized by Google

| Präparat | Pyridin : Aceton | | Zeit in Stunden | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ½ | 1 | 2 | 3 | 4 | 8 | 18 | 20 | 24 | 54 | 72 |
| Faseracetat (Präparat 1)[1] | 10 : 0 | $[\alpha]_D^{20}$ = | −36,3 | — | — | −58,7 | — | — | — | — | −58,7**) | −69,8 | −68,4 |
| | 9 : 1 | $[\alpha]_D^{20}$ = | −27,8 | −28,7 | — | −28,7 | −28,7 | −28,7 | — | — | −44,7*) | — | −50,9**) |
| | 8 : 2 | „ | −27,8 | −26,8 | −27,8 | — | — | — | — | — | — | −27,8 | −27,8 |
| | 7 : 3 | „ | −31,8 | −30,1 | — | −26,5 | — | −26,5 | — | — | −26,5 | −27,4 | −26,5 |
| Faseracetat (Präparat 2)[1] | 9 : 1 | „ | −28,7 | −29,8 | −29,8 | — | −49,8*) | — | — | — | — | — | — |
| | 8 : 2 | „ | −27,2 | −29,1 | −29,1 | — | −29,6 | −29,6 | — | — | −29,1 | — | — |
| Dasselbe nach molekul. Lösung in Eisessig | 9 : 1 | „ | −28,0 | −30,4 | −29,8 | — | −30,4 | — | — | — | — | — | — |
| | 8 : 2 | „ | −25,2 | −29,3 | −29,3 | — | −28,9 | −29,3 | — | — | −28,9 | — | — |
| Amorphes Triacetat | 10 : 0 | „ | −34,4*) | — | −39,6 | — | −43,6 | — | — | — | −54,2 | −58,1 | −55,5 |
| | 8 : 2 | „ | −26,4 | −28,3 | −28,6 | — | −28,3 | −28,3 | — | — | −28,3 | — | — |
| Dasselbe nach molekul. Lösung in Eisessig | 8 : 2 | „ | −28,0 | −28,9 | −28,9 | — | −28,9 | −28,9 | — | — | −28,6 | — | — |
| Krystallisiertes Diacetat (Präparat 1)[2] | 8 : 2 | „ | −21,5 | −21,5 | — | — | — | — | −21,9 | −21,5 | −21,5 | — | — |
| Dasselbe nach molekul. Lösung in Eisessig | 8 : 2 | „ | −18,6 | −20,9 | −20,9 | — | −21,3 | — | — | −20,9 | −20,9 | — | — |
| Krystallisiertes Diacetat (Präparat 2)[3] | 8 : 2 | „ | −20,4 | −20,4 | −20,4 | — | — | — | −20,4 | −20,4 | −20,4 | — | — |
| Dasselbe nach molekul. Lösung in Eisessig | 8 : 2 | „ | −19,7 | −19,7 | −19,3 | — | −19,7 | — | — | −19,7 | −19,9 | — | — |
| Triacetylcellulose A[4] | 8 : 2 | „ | −29,2 | −28,6 | −28,6 | — | — | — | — | — | −28,4 | — | −28,4 |
| Dieselbe[5] n. molekul. Lösung in Eisessig | 8 : 2 | „ | −26,0 | −27,4 | −27,4 | — | −27,5 | — | — | −27,5 | −27,8 | −27,5 | — |

*) Bereits Gelatinierung erkennbar; bei den nicht mit * versehenen Drehwerten ist keine Gelatinierung zu bemerken gewesen. **) Vollständige Gelatinierung.

[1]) Präparat 1 und 2 sind aus demselben Ramiefaserpräparat unter genau gleichen Bedingungen dargestellt worden (vgl. S. 94). [2]) Dieses Präparat ist A 444, 276 (1925) Versuchsnummer 8 beschrieben worden.

[3]) In A. 444, 281 (1925) beschrieben, Anteil B. [4]) Präparat nach der Reinigung, vgl. S. 98.

[5]) Hierzu war das Präparat vom Drehwert $[\alpha]_D^{8}$ = − 18,7° (Chloroform) benutzt worden, das also gegenüber dem nochmals umgefällten um etwa 0,8° niedriger dreht.



Digitized by Google

zu machen. Dies wird um so wahrscheinlicher, als bei in Pyridin leicht löslichen Acetaten weder Gelatinierung noch Mutarotation auftritt bzw. diese nur in einem fast belanglosem Maße. Es ist zu bemerken, daß die meisten Acetylcellulosen sich erst beim Erwärmen in Pyridin lösen, so daß der bald nach dem Abkühlen solcher Lösungen einsetzende Gelatinierungsvorgang nichts anderes als der Übergang des Acetatsoles in Acetatgel ist. Da die beobachtete Mutarotation mit dem Gelatinierungsvorgang verknüpft ist, so kann sie einerseits durch einen Wechsel der Doppelbrechung beim Übergang aus dem gelösten in den festen Zustand verursacht sein. Es ist bekannt, daß die Stoffe im gelösten Zustand ganz andere Brechungsverhältnisse aufweisen, als im festen Zustand.[1]) Andererseits könnte es sich um die von Herm. Ambronn und neuestens besonders von H. Zocher[2]) eingehend untersuchte „Strömungsdoppelbrechung“[3]) von Gelen handeln, die auch an sich optisch inaktive Substanzen wie harnsaure Salze usw. zeigen, und die in unserem Falle die Eigendoppelbrechung der Acetylcellulose überlagern könnte. Man mußte dieser Vermutung beikommen, wenn man die Gelbildung durch an sich auf den echten Drehwert praktisch einflußlose Zusätze verhinderte. Ein Zusatz dieser Eigenschaft ist in gewissen Grenzen Aceton. Zur Lösung der Acetate in Pyridin wird kurze Zeit ($^1/_2$ Minute) im Paraffinbad auf 120° erwärmt. Zur Herstellung der Pyridin–Acetonlösung wird zunächst ebenso verfahren und der Lösung nach dem Abkühlen die entsprechende Menge Aceton zugesetzt und durchgeschüttelt.

---

[1]) Man vgl. H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen S. 12 ff.

[2]) E. Keeser und H. Zocher, Koll. Beih. 17, 189 (1923) und zwar besonders S. 197, vgl. auch dort weitere Literaturangaben.

[3]) Vgl. dazu H. Freundlich, Capillarchemie, 2. Aufl., S. 750.

Digitized by Google

# Über das kryoskopische Verhalten von Inulinacetat;

von *Kurt Hess* und *Richard Stahn*.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Nachdem wir an Celluloseacetaten (Diacetat und Triacetat) und Licheninacetat vor Jahresfrist gezeigt haben, daß die Acetate von natürlichen „komplexen" Kohlenhydraten in geeigneten Lösungsmitteln im Bereiche niederer Konzentrationen *ohne weiteres* sich bis zu Molekülgrößen auflösen, die dem Acetat eines *Glucosans* entsprechen, haben wir, wie in Aussicht gestellt[1]), die Untersuchung auch auf andere Kohlenhydrate ausgedehnt. Es sei zuerst über die Ergebnisse am Inulin berichtet.

Dieses Kohlenhydrat hat deshalb hier ein besonderes Interesse, weil es in den letzten Jahren verschiedenen Forschern als Versuchsobjekt zum Studium der sogen. komplexen Kohlenhydrate gedient hat. H. Pringsheim und Mitarbeiter[2]) fanden für Acetylinulin in Eisessig, Phenol und Naphtalin Molekulargewichte, die auf eine Vereinigung von 9 Fructoseresten $C_6H_{10}O_5$ hindeuten. P. Karrer und Mitarbeiter[3]) beobachteten für methyliertes Inulin in Phenol Molekülgrößen, die ebenfalls für ein Inulin mit 9 Fructoseresten gedeutet werden können.[4]) L. Schmid und B. Becker[5]) dagegen sowie H. Reihlen und K. Th. Nestle[6]) haben den Lösungszustand des Inulins in flüssigem Ammoniak ermittelt und Molekülgrößen von $C_{12}H_{20}O_{10}$ gefunden. Ähnlich wie

[1]) K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 108 (1926).

[2]) H. Pringsheim u. A. Aronowsky, B. **54**, 1281 (1921); B. **55**, 1409 (1922); H. Pringsheim u. G. Kohn, H. **133**, 80 (1924); H. Pringsheim, Naturw. **13**, 1085 (1925); vgl. auch die Zusammenfassung H. Pringsheim, Z. Ang. **35**, 347 (1927).

[3]) Vgl. P. Karrer, Z. Ang. **35**, 89 (1922); Helv. chim. acta **4**, 249 (1921).

[4]) Vgl. dazu H. Pringsheim, Z. Ang. **35**, 347 (1922).

[5]) L. Schmid u. B. Becker, B. **58**, 1968 (1925).

[6]) H. Reihlen u. K. Th. Nestle, B. **59**, 1159 (1926).

Digitized by Google

H. Pringsheim hatte zuletzt M. Bergmann[1]) Acetylinulin in Eisessig untersucht und fand im Gegensatz zu Pringsheim und Mitarbeitern eine Molekulargröße, die $C_{12}H_{20}O_{10}$ entspricht, die also mit der für das freie Inulin in Ammoniak in guter Übereinstimmung zu stehen schien.

Diese widersprechenden Ergebnisse lassen das Inulin bisher schwerlich als ein geeignetes Objekt erscheinen, um der schwierigen Frage nach dem Aufbau von Substanzen dieser Art beizukommen.

Will man den Bestimmungen in Ammoniak, sowie den von Bergmann am Acetat in Eisessig gewonnenen eine entscheidende Bedeutung beimessen, so müssen die das Molekulargewicht $C_{12}H_{20}O_{10}$ überschreitenden Werte also etwa die Pringsheimschen als Assoziation gedeutet werden, in dem Sinne, wie das von uns am Beispiel der Cellulose zuerst gezeigt worden ist.[2]) Nachdem nun ebenfalls zuerst am Beispiel der Cellulose mit aller Schärfe der Nachweis geführt worden ist, daß auch die Ermittelung von Molekulargewichten von der Größe eines Biosans die Möglichkeit zu weiterer Dispergierung, nämlich bis zu Molekülen der Größe eines einfachen Hexoseanhydrides noch nicht ausschließen[3]), so war diese Frage zum mindesten für das Inulinacetat besonders zu prüfen.[4]) Freilich reichen hierzu die vielfach üblichen und auch von den erwähnten Fachgenossen benutzten Anordnungen für Molekulargewichtsbestimmungen in den bekannten Apparaten von Ernst Beckmann nicht aus. Wie wir jetzt schon an einer ganzen Reihe von Beispielen zeigen konnten, bedarf es sehr exakter Bestimmungen in Lösungsbereichen von etwa 0,1—0,5 Proc.

---

[1]) M. Bergmann u. E. Knehe, A. **449**, 309 (1926).

[2]) K. Hess u. W. Wittelsbach, B. **54**, 2874 (1921); A. **435**, 118 (1923); diese Angaben möchten der Bemerkung von M. Bergmann, A. **452**, 122 Anm. 2 (1927), gegenüber genügen.

[3]) Man vgl. dazu das Verhalten eines wahren Hexacetylbiosans bei K. Hess u. H. Friese, A. **450**, 44 (1926).

[4]) M. Bergmann diskutiert zwar am Schlusse seiner Mitteilung diese Möglichkeit, er hebt aber ausdrücklich hervor, daß „bisher keine reversible Dissoziation des Inulins und seiner Derivate zu kleineren als 2 Fructoseresten enthaltenden Gruppen gelungen sei".

Digitized by Google

und zwar unbedingt bei Abwesenheit von in den organischen Lösungsmitteln reichlich gelösten Gasen der Luft, um ein klares und einwandfreies Bild zu bekommen. Zugabe von Substanz zu dem konstant schmelzenden Eisessig kann zur Erhöhung der gelösten Gasmenge führen, und dann unter Umständen zu Irrtümern Anlaß geben.[1]) Die von uns benutzte Vakuumapparatur trägt dem Rechnung und ermöglicht außerdem, den Lösungszustand tagelang zu verfolgen, was zu einer eingehenderen Kenntnisnahme des Wesens der Lösung der in Frage stehenden Stoffe führt.

Die von diesen Gesichtspunkten unternommene Nachprüfung des Inulinacetates hat gezeigt, daß keines der oben angeführten Versuchsergebnisse unsere Kenntnis vom Lösungszustand von Inulin und Inulinacetat erschöpft. Zahlreiche unter den früher angegebenen Bedingungen durchgeführte Messungen von Inulinacetat in Eisessig zeigen, daß die Verteilung bis zu Molekülgrößen eines Hexacetylbiosans *nicht* die untere Grenze darstellt. *Inulinacetat löst sich in Eisessig bis zu Triacetylfructosan auf.*

Bei der Prüfung dieses Verhaltens mußten wir feststellen, daß überhaupt keine eindeutige Neigung für Inulinacetat besteht, in Eisessig bis zu $C_{12}H_{20}O_{10}$ entsprechenden Molgrößen zu zerfallen. In den Konzentrationen, die Bergmann und Knehe für diesen Lösungszustand angeben, beobachtet man unter den für einwandfreie Bestimmungen notwendigen Versuchsbedingungen Gefrierpunktsdepressionen, die zwischen $C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3$ und dem 3 fachen Molekulargewicht bzw. noch wesentlich darüber hinaus liegen. Von einem für $C_{12}H_{20}O_{10}$ bevorzugten Lösungszustand kann nach unseren Erfahrungen nicht die Rede sein (vgl. Fig. 1), auch nicht bei Gegewart von Luft.

Bei der zeitlichen Verfolgung der Lösungszustände haben wir hier auch wieder die bemerkenswerte Beobachtung gemacht, daß diese bei ein und derselben Lösung im Verlaufe einiger Tage spontan und immer sehr unregelmäßig wechseln, so daß mehrfach auch in den verdünntesten

[1]) Vgl. auch die vorangehende Mitteilung.

Digitized by Google

Lösungen, deren Messungen an der Grenze der methodischen Sicherheit lag, Verschwinden der Gefrierpunktsdepression beobachtet wurde. Als untere Grenze der Aufteilung tritt

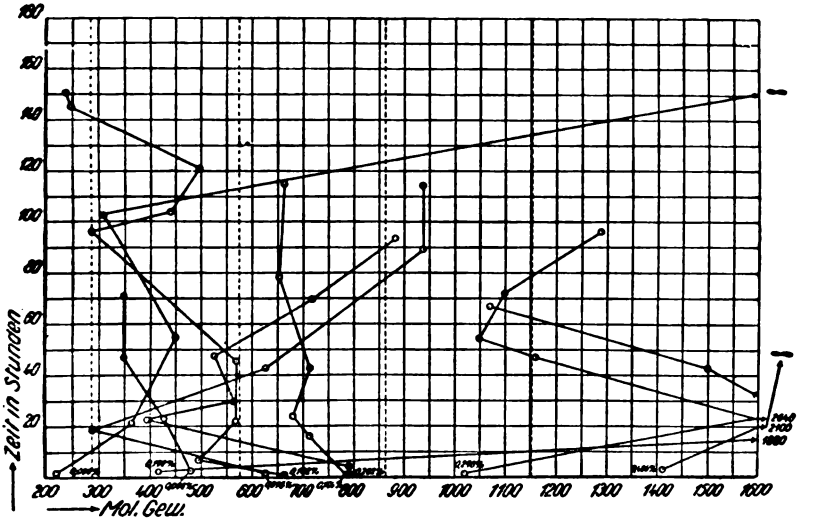



**Fig. 1. Molekulargewichtsbestimmungen von Triacetylinulin in Eisessig im Vakuum.**

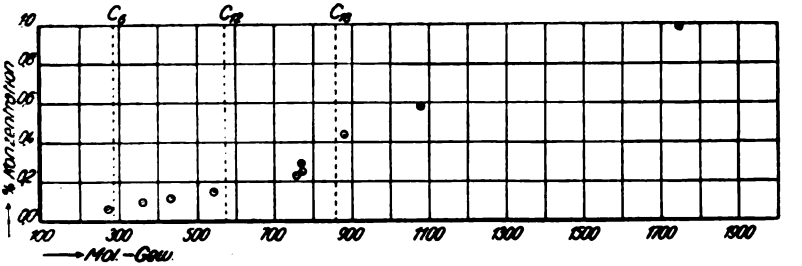



**Fig. 2. Molekulargewichtsbestimmungen von Triacetylinulin in Eisessig bei Gegenwart von Luft.**

ernstlich nur die Molekulargröße für ein Triacetylfructosan hervor.

Das könnte sogar auch aus Bestimmungen bei Luftgegenwart hervorgehen, wie Fig. 2 zeigt, wo bei Konzentrationen von 0,06 Proc. die Grenze für das Molgewicht

Digitized by Google

eines Triacetylhexosans, *nicht* wie entsprechend bei Acetylcellulose unterschritten wird. Indessen beobachtet man auch hier im Konzentrationsgebiet von 0,06 bis etwa 0,23 Proc. *konstante* Depressionen, d. h. mit abnehmender Konzentration lineare Abnahme des Molgewichtes[1]), für die eine Extrapolierung in das Konzentrationsgebiet unterhalb 0,06 Proc. doch kleinere, d. h. ganz unwahrscheinliche Molgewichte gefolgert werden könnten. Wir können daher auch hier den Versuchen bei Luftgegenwart ähnlich wie bei der Cellulose keine Beweiskraft zusprechen.

Das aus den Eisessiglösungen regenerierte Präparat wurde durch seinen Drehwert mit dem Ausgangsmaterial identifiziert; nach vorsichtiger Verseifung zeigte das erhaltene Kohlenhydrat einen mit dem Ausgangsinulin praktisch identischen Drehwert.

Wegen dieser weitgehenden Analogie von Inulinacetat mit den Celluloseacetaten glauben wir daher, daß all das, was wir gelegentlich der Bestimmung der Celluloseacetate über diese ausgesagt haben, auch hier volle Gültigkeit hat.[2]) Freilich ist es bisher noch nicht geglückt, Inulinacetat in eine gut krystallisierte Form zu bringen. Die hier mit den üblich dargestellten und gereinigten Präparaten durchgeführten Versuche haben daher noch nicht die Bedeutung wie die an den wohlkrystallisierten Cellulosederivaten ausgeführten Bestimmungen. Da indessen die Bestimmungen an den Cellulosederivaten gleichartig ausfielen, ob man nun die krystallisierten Präparate oder die durch schnelle Abscheidung in amorphem Zustand gewonnenen benutzte, so haben die bisher nur an amorphem Inulinacetat bzw. an unter dem Polarisationsmikroskop höchstens nur sehr unvollkommen krystallisiert erscheinenden Präparate doch eine gewisse Bedeutung für unsere Kenntnis des Inulins.

Wir glauben nicht fehlzugehen, wenn wir auch hier den ganzen Vorgang als *Lösungsvorgang* ohne irgendwelche

---

[1]) Vgl. dazu unsere Beobachtungen und Ausführungen in A. 435, 54/55 (1923); 448, 100/101 (1926).

[2]) Man vgl. z. B. Z. Ang. 39, 1189 (1926).

Digitized by Google

chemischen Veränderungen ansprechen und folgern, daß Inulin ein Fructosan ist. Unsere Bemühung, Inulinacetat zu krystallisieren, setzen wir fort, ebenso die Übertragung der Versuche auf andere Lösungsmittel.

M. Bergmann hat seinen oben erwähnten Molekulargewichtsbestimmungen von Acetylinulin in Eisessig für theoretische Ausführungen über den Aufbau der Polysaccharide große Bedeutung beigelegt. Er glaubt in dem im Auftrage der Chemischen Gesellschaft auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf gehaltenen Vortrag[1]) unsere an krystallisierten Celluloseacetaten vor seinen Versuchen ausgeführten Bestimmungen mit folgender Bemerkung abtun zu können: „Die neueren Angaben von Hess und Schultze, A. 448, 99 (1926), daß Auflösungen von Celluloseacetaten im Eisessig erst stundenlang ihre Teilchengröße verringern, um sich bald nachher wieder zu sehr großen Verbänden zusammenzuschließen, zeigen, daß die „Molekulargewichtsbestimmungen" von Acetylcellulosen *noch*[2]) durch unerwünschte, ihrer Natur nach ungeklärte Begleiterscheinungen gestört werden." Angesichts des nunmehr am Inulinacetat und darüber hinaus noch an anderen Polysacchariden beobachteten den Celluloseacetaten gleichartigen Verhaltens[3]) kommt der Autor vielleicht zur Einsicht, daß diese Bemerkung voreilig war.

---

[1]) B. 59, 2980 (1926). Ich benutze die Gelegenheit, eine Bemerkung in diesem Vortrag richtig zu stellen. Bergmann gibt an, ich hätte Z. Ang. 37, 993 (1924) „behauptet, daß Löslichkeit und Drehungsvermögen von Cellulose und Acetylcellulosen schon durch sehr kleine, kaum erkennbare Beimengungen tiefgreifend verändert werden können". Das Zitat ist unrichtig. Wir haben in sehr eingehenden Untersuchungen z. B. A. 444, 287 (1925) (vgl. hier auch die übersichtliche Tabelle S. 305) festgestellt, daß bei praktisch *gleichem* Drehungsvermögen Löslichkeit und Viscosität der Cellulosepräparate sehr verschieden sein kann. Wir haben außerdem und unabhängig davon festgestellt, daß durch Verunreinigungen, die nach ihrem Einfluß auf den Drehwert nur gering sein können [Z. Ang. 37, 997 (1924), vgl. die dortige Tabelle] und die sich grundsätzlich entfernen lassen, die Löslichkeit stark beeinflußt wird. Daß Löslichkeit *und* Drehungsvermögen durch kaum erkennbare Beimengungen tiefgreifend verändert werden können, ist von uns niemals „behauptet" worden. Ein Beispiel dafür, daß durch Entfernung von allerdings größeren Mengen von Verunreinigungen Drehwert *und* Löslichkeit ausgeglichen werden, wird in einer demnächst folgenden Abhandlung über das Bergmannsche „Lichohexosan" gegeben. Hess.

[2]) Von uns durch Kursivdruck hervorgehoben.

[3]) Vgl. auch folgende Mitteilung.

Digitized by Google

## Versuche.

*Cichorien-inulin.*

Das Inulin wurde aus im September geernteter Cichorienwurzel, die unmittelbar dem Boden entnommen war, im wesentlichen nach der Vorschrift von Kiliani[1]) bereitet:

1500 g Cichorienwurzel wurden mit der Bürste unter kaltem Wasser abgeschruppt und nach dem möglichsten Zerkleinern mit einem Hornspatel und Zerstampfen im Porzellanmörser mit 1500 ccm siedendem Wasser, dem 2 Proc. des Gewichtes der Cichorien an Calciumcarbonat zur Abstumpfung der Pflanzensäuren zugegeben war, ausgelaugt. Dies wurde dreimal wiederholt, bis mit Alkohol keine Fällung mehr eintrat. Die nach dem Kolieren vereinigten Extrakte wurden ausgefroren und unmittelbar nach dem Auftauen zentrifugiert. Der gesammelte Niederschlag wurde in etwa 1 Liter siedendem Wasser gelöst, heiß filtriert, und der Filterrückstand heiß nachgewaschen. Die schwach opalescierende Lösung wurde ausgefroren und die gleiche Operation mit dem beim Auftauen erhaltenen Rückstand noch zweimal wiederholt. Durch Ausfrieren der Mutterlaugen[2]) wurde die Ausbeute etwas erhöht.

Zur weiteren Reinigung wurde in 1 Liter siedendem Wasser aufgenommen, vom Ungelösten heiß abfiltriert, und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur der Lösung so viel kalt gesättigte Barytlösung zugesetzt, bis die Fällung vollständig war. Nach dem Absetzen bei 0°, Abdekantieren der Lösung wurde mit Barytlösung nachgewaschen. Der Rückstand wurde nach dem Aufschlämmen in 500 ccm Wasser mit Kohlensäure unter Turbinieren zersetzt, filtriert, und im Vakuum auf die Hälfte eingedunstet. Die nochmals klar filtrierte Lösung wurde mit Alkohol bis auf eine daran 60-proc. Lösung aufgefüllt. Das nach 4—5 tägigem Stehen ausgefallene Inulin wurde abgenutscht, mit reinem Alkohol gewaschen und schließlich der Alkohol durch Äther verdrängt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 18° betrug die Ausbeute 5,8 g. Das Präparat enthielt 5,4 Proc. Wasser und 0,22 Proc. Asche; es ließ im Polarisationsmikroskop krystalline Struktur nicht erkennen.

Das Präparat ist gegen Fehlingsche Lösung selbst nach einmaligem Aufkochen und nachfolgendem tagelangem Stehen bei Raumtemperatur damit indifferent.

$$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}38) : (1 \cdot 1{,}012) = -37{,}62^\circ \text{ (Wasser).}^3)$$

---

[1]) H. Kiliani, A. 205, 147 (1880).

[2]) Die Mutterlaugen wurden vorher *nicht* konzentriert.

[3]) Auf wasser- und aschefreie Substanz bezogen.

Digitized by Google

*Handelsinulin.*

Kahlbaum-Inulin wurde nach dem Verfahren von I. C. Irvine und E. St. Steele [1]) gereinigt und zeigte folgende Daten:

$[\alpha]_D^{21} = (100 \cdot 0{,}49) : (1 \cdot 1{,}306) = -37{,}8^0$ (Wasser).[1])

Nach dem Glühen hinterließ das Präparat 0,02 Proc. Asche.

0,1132 g Sbst.: 0,1837 g $CO_2$, 0,0634 g $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| Gef. | C 44,27 | H 6,26 |
| Ber. | „ 44,42 | „ 6,22. |

*Triacetylinulin.*

Bei der Acetylierung haben wir uns der Erfahrung von M. Bergmann und E. Knehe [2]) bedient und die über $P_2O_5$ im Hochvakuum getrockneten Präparate mit wasserfreiem Pyridin und Essigsäureanhydrid bei 30° bis zur klaren Auflösung (40 Stunden) behandelt. Das durch Eingießen in eiskaltes Wasser erhaltene Acetat (aus 7 g Inulin 11,5 g Rohacetat) wurde nach dreimaligem Umlösen aus warmem Methylalkohol als ein schwach gelblich gefärbtes, unter dem Polarisationsmikroskop amorph erscheinendes Präparat erhalten. Um es vollständig weiß zu bekommen, haben wir es mehrmals zu 10-proc. Lösung in Eisessig aufgenommen und in die 5fache Menge eiskaltes Wasser gegossen. Das dann schneeweiße Präparat begann bei etwa 80° zu sintern und floß bei 142° zu einer klaren Schmelze zusammen.

*Acetat aus Cichorieninulin.* Aschefrei. Bei der Acetylbestimmung nach Hess und Weltzien [3]) verbrauchten 0,1201 g Subst. 20,6 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$), gef. 62,48 Proc., ber. 62,51 Proc. Essigsäure.

0,1190 g Subst.: 0,2169 g $CO_2$, 0,0569 g $H_2O$.

| | | |
|---|---|---|
| Gef. | C 49,72 | H 5,35 |
| Ber. | „ 49,98 | „ 5,60. |

$[\alpha]_D^{19} = (100 \cdot 0{,}406) : (1 \cdot 1{,}002) = -40{,}52^0$ (Eisessig).

---

[1]) I. C. Irvine u. E. St. Steele, Soc. 117, 1474 (1920).

[2]) M. Bergmann u. E. Knehe, A. 449, 308 (1926).

[3]) A. 443, 110 (1925); wegen der Empfindlichkeit des Kohlenhydrates gegen Säure wurde beim Übertreiben der Essigsäure aus Kolben *B* (vgl. Fig. 5 a. a. O.) nicht höher als 60° erhitzt, und die Destillation so oft wiederholt bis nachweislich keine Säure mehr überging. Selbstverständlich wurde auch die Nachverseifung durch 10 Min. langes Erwärmen im siedenden Wasserbade vermieden. Sie ist auch hier überflüssig, wie überhaupt bei leicht löslichen Kohlenhydratacetaten.

Digitized by Google

*Acetat aus Handelsinulin.* Aschefrei. 0,1190 g Subst. verbrauchten 20,35 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$); 0,1196 g Subst.: 20,5 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$; gef. 62,29; 62,44 Proc.; ber. 62,51 Proc. Essigsäure.

$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}39) : (1 \cdot 0{,}982) = -39{,}71^0$ (Eisessig),

$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}406) : (1 \cdot 1{,}023) = -39{,}69^0$ (Eisessig).

Für ein anderes Präparat:

$[\alpha]_D^{17} = (100 \cdot 0{,}405) : (1 \cdot 1{,}000) = -40{,}5^0$ (Eisessig).

## Molekulargewichtsbestimmungen bei Abwesenheit von Luft.

Die Bestimmungen wurden wie früher[1]) ausgeführt und zwar unter Benutzung der Apparatur der vorangehenden Mitteilung (S. 93). Die Bestimmung der Gefrierpunkte erfolgte aus vier bis sechs aufeinanderfolgenden konstanten Ablesungen. Bei der Bedeutung der Bestimmungen seien die Versuchsergebnisse einzeln wiedergegeben, über die Fig. 1 einen Überblick vermittelt. Die mit einem * versehenen Bestimmungen wurden mit Cichorien-, die übrigen mit gereinigtem Handelsinulinacetat ausgeführt.

| Konzentration in Proc. | Zeit nach d. Einwerfen d. Schiffchens in Stdn. | $\Delta$ | Mol.-Gew. (ber. 288) |
|---|---|---|---|
| 0,098 | 2,5 | 0,008 | 480 |
| | 24 | 0,009 | 429 |
| | 48 | 0,011 | 349 |
| | 72 | 0,011 | 349 |
| 0,099 | 2 | 0,0175 | 220 |
| | 22 | 0,0105 | 365 |
| | 55 | 0,0085 | 450 |
| | 103 | 0,0125 | 307 |
| | 150 | 0,0000 | $\infty$ |
| 0,096 | 1,5 | 0,006 | 626 |
| | 20 | 0,013 | 289 |
| | 44 | 0,006 | 626 |
| | 90 | 0,004 | 939 |
| | 115 | 0,004 | 939 |

[1]) Hess u. Schultze, A. **448**, 99 (1926).

Digitized by Google

| Konzentration in Proc. | Zeit nach d. Einwerfen d. Schiffchens in Stdn. | $\Delta$ | Mol.-Gew. (ber. 288) |
|---|---|---|---|
| 0,102* | 1 | 0,006 | 662 |
| | 7 | 0,008 | 496 |
| | 23 | 0,007 | 567 |
| | 47 | 0,007 | 567 |
| | 97 | 0,014 | 284 |
| | 104 | 0,009 | 441 |
| | 121 | 0,008 | 496 |
| | 145 | 0,016 | 248 |
| | 151 | 0,017 | 234 |
| 0,192* | 1,5 | 0,018 | 417 |
| | 18,5 | 0,004 | 1880 |
| | 43 | 0,005 | 1500 |
| | 67 | 0,007 | 1070 |
| 0,194 | 1 | 0,0095 | 787 |
| | 17 | 0,0105 | 713 |
| | 24 | 0,0110 | 680 |
| | 43 | 0,0105 | 713 |
| | 79 | 0,0115 | 651 |
| | 115 | 0,0105 | 713 |
| 0,202* | 1 | 0,010 | 789 |
| | 4,5 | 0,010 | 789 |
| | 23 | 0,020 | 395 |
| | 30 | 0,014 | 564 |
| | 48 | 0,015 | 526 |
| 0,202 | 70 | 0,011 | 718 |
| | 94 | 0,009 | 877 |
| 0,298 | 1,5 | 0,0115 | 1020 |
| | 23 | 0,0045 | 2640 |
| | 48 | 0,0100 | 1160 |
| | 55 | 0,0110 | 1050 |
| | 73 | 0,0105 | 1100 |
| | 97 | 0,0090 | 1290 |
| 0,486 | 3 | 0,013 | 1410 |
| | 20 | 0,009 | 2100 |
| | 46 | 0,000 | $\infty$ |

Weitere Bestimmungen vgl. Fig. 1.



Digitized by Google

*Regenerierung des Acetates.*

Hierfür wurden die Lösungen vereinigt, die zu den Molekulargewichtsbestimmungen benutzt worden waren. Die Lösung wurde im Vakuum bei 30—35° vorsichtig auf ein kleines Volumen eingedampft und durch Eingießen in Wasser gefällt. Das regenerierte Acetat zeigte folgende Eigenschaften:

0,0843 g Subst.: 14,44 ccm $Ba(OH)_2$ ($f$ = 0,06068); gef. 62,40 Proc., ber. 62,51 Proc. Essigsäure.

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}395) : (1 \cdot 1{,}000) = -39{,}5^0 \text{ (Eisessig)}.$$

Das Acetat wurde zur Gewinnung des Kohlenhydrates mit $^n/_2$-methylalkoholischer Kalilauge bei Raumtemperatur unter Schütteln verseift, das Kohlenhydrat nach dem Neutralisieren mit etwa $^n/_2$-methylalkoholischer Essigsäure abgenutscht, mit Methylalkohol gewaschen, nochmals mit warmem Wasser aufgenommen, und nach nochmaligem Neutralisieren mit wenigen Tropfen $^n/_2$-Essigsäure mit Alkohol gefällt. Das regenerierte Kohlenhydrat hatte folgende Eigenschaften:

$$[\alpha]_D^{19} = (100 \cdot 0{,}32) : (1 \cdot 0{,}878) = -37{,}80^0 \text{ (Wasser)}.$$

Aschefrei. Gegen Fehling bei tagelangem Stehen indifferent.

## Molekulargewichtsbestimmungen bei Gegenwart von Luft.

Diese wurden in der üblichen Beckmannapparatur (magnetische Rührung) bei sorgfältigster Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Die Gefrierpunkte wurden genau wie oben aus vier bis sechs hintereinander liegenden Ablesungen bestimmt, die nur innerhalb der Grenze ± 0,0015° voneinander abwichen. Die mit einem * versehenen Bestimmungen sind mit Cichorien-, die übrigen mit Handelsinulinacetat ausgeführt.

| Konzentration in Proc. | $\Delta$ | Mol.-Gew. (ber. 288) |
|---|---|---|
| 0,062* | 0,009 | 268 |
| 0,102 | 0,011 | 362 |
| 0,110 | 0,010 | 430 |
| 0,152* | 0,011 | 540 |
| 0,214 | 0,011 | 757 |
| 0,226 | 0,011 | 767 |
| 0,295 | 0,015 | 768 |
| 0,438 | 0,019 | 880 |
| 0,583 | 0,021 | 1080 |
| 0,982* | 0,022 | 1740 |

Vgl. dazu Fig. 2.

Digitized by Google

# Über das kryoskopische Verhalten von Glykogenacetat;

von *Kurt Hess* und *Richard Stahn.*

(Mit 2 Figuren im Text.)

In Verfolgung des aus den Cellulosearbeiten sich ergebenden Arbeitsprogrammes[1]) haben wir auch Glykogenacetat nach dem beschriebenen Verfahren kryoskopisch in Eisessig untersucht. Das Bild war auch hier dem der bisher untersuchten Kohlenhydrate analog.

Als untere Grenze wurden Molekulargewichtswerte erhalten, die so weit unterhalb dem für ein Hexa-acetylbiosan liegen, daß dieses nicht als die untere Grenze der Dispergierbarkeit von Glykogenacetat gelten kann. Freilich haben wir bisher den Wert für ein Triacetylglucosan nicht erreicht; die bei niederen Konzentrationen beobachteten Depressionen entsprachen regelmäßig einem Molgewicht, das etwa in der Mitte zwischen dem für ein Glucosan- und Biosanacetat lag, und zwar dabei so eindeutig, daß trotzdem das Molgewicht eines Hexa-acetylbiosans für das Glykogenacetat nicht in Frage kommen kann.

Wir haben bei früherer Gelegenheit[2]) darauf hingewiesen, daß es sich schwer beurteilen läßt, ob bei Depressionen, die kleiner sind, als einem Glucosan entspricht, die kleinstmögliche Molekülart neben vollständig assoziiertem Material oder eine einheitliche Molekülart mittlerer Größe vorliegt. Für den in Frage stehenden Fall muß angenommen werden, daß Glykogenacetat *teilweise* bis zu einem Triacetylglucosan gelöst ist. Ob daneben *nur* hochassoziiertes Material oder auch z. B. ein Hexacetylbiosan gelöst ist, muß vorläufig unentschieden bleiben.

Wie auf Grund unserer früheren Beschreibungen aus Fig. 1 ohne weiteres hervorgeht, neigen die untersuchten

[1]) K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 108 (1926).

[2]) K. Hess, Koll. Beih. Ambronn-Festschrift 1926, S. 93; vgl. auch vorangehende XXV. Mitteilung über Cellulose S. 81



Digitized by Google

Lösungen auch wieder stark zur spontanen Assoziation und zwar auch in den verdünntesten Lösungen. Wir wollen

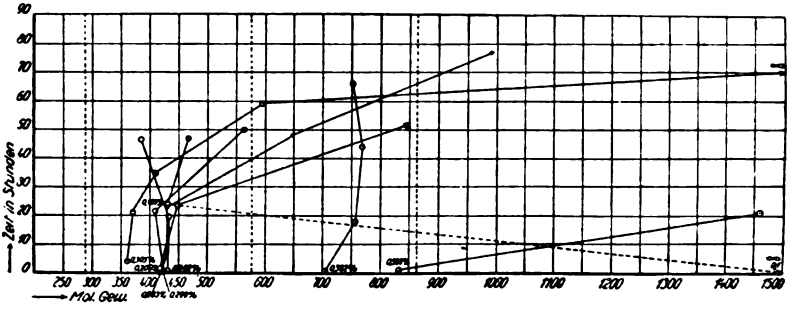



Fig. 1. . Molekulargewichtsbestimmungen von Triacetylglykogen in Eisessig im Vakuum.

daher unsere Vermutung nicht unterdrücken, daß in den Lösungen allgemein neben der molekularen Glucosanform hochassoziierte Anteile vorliegen, die mit der Zeit (inner-

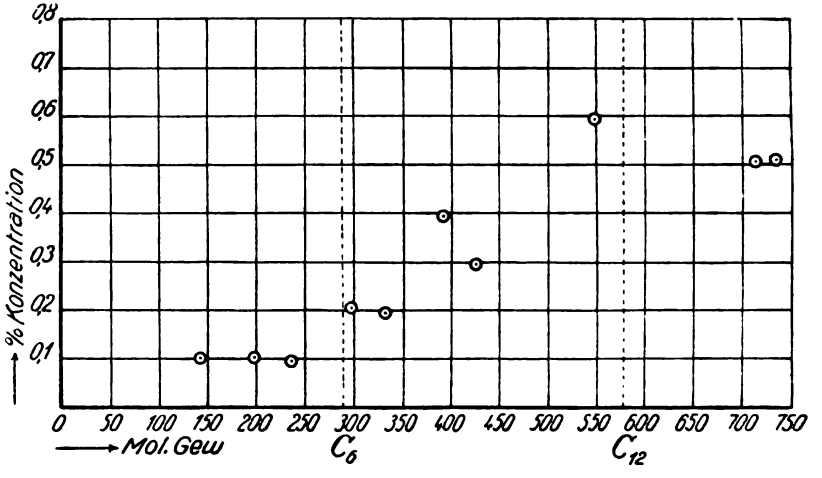



Fig. 2. Molekulargewichtsbestimmungen von Triacetylglykogen in Eisessig bei Gegenwart von Luft.

halb 1—2 Tagen) durch eine Art von Keimwirkung[1]) den molekular gelösten Anteil zur Assoziation veranlassen.

[1]) K. Hess, Koll. Beih. Ambronn-Festschrift S. 93.

Digitized by Google

Das aus den teilweise molekularen Lösungen abgeschiedene Präparat hatte den Drehwert des ursprünglichen Acetats, das Verseifungsprodukt den des Ausgangsglykogens. Danach handelt es sich beim Lösen des Glykogenacetates in Eisessig um einen reversiblen Vorgang, den wir auch hier kaum anders als eine den normalen Lösungsvorgängen nahe verwandte Erscheinung aufzufassen haben.

Übrigens beobachtet man auch hier den für die Celluloseacetate geltenden Einfluß von Luft auf das Lösungsverhalten. Dieses Verhalten drückt sich in Fig. 2, genau wie früher[1]) für die Celluloseacetate gefunden wurde, aus.

Der Nachweis einer reversiblen Dispergierbarkeit von Glykogenacetat bis zu einem Triacetylglucosan stellt uns bezüglich der Maltosebildung aus dem zugrunde liegenden Kohlenhydrat vor eine recht interessante Folgerung. Nachdem wir vor nunmehr vier Jahren den Nachweis führen konnten,[2]) daß der Cellobiosebildung aus Cellulose ein struktur-

---

[1]) K. Hess u. Mitarbeiter, A. **435**, 55, vgl. Fig. 10 (1923).

[2]) Anm. bei der Korrektur: M. Bergmann meint in einer Mitteilung über die Kartoffelstärke [A. **452**, 145 (1927)], daß in den verschiedenen Celluloseformeln von Cross und Bevan und anderen, die Hypothese bereits „unausgesprochen" enthalten sei, daß die Cellobiosebildung auf sekundäre Prozesse zurückzuführen ist. Tatsächlich haben Cross und Bevan*) mit aller Entschiedenheit ihrer Ansicht Ausdruck gegeben, daß die Glucosereste in der Cellulose untereinander durch glucosidische O-Brücken verknüpft sind, und daß ihre hypothetische Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ dahin verstanden werden soll, daß im Cellulosemolekül eine unbekannte große Anzahl von solchen Glucoseresten ringförmig durch die O-Atome verknüpft sind, die in dem Klammerausdruck von diesen Autoren besonders konfiguriert angegeben werden. Aus solchen Formelbildern kann man beliebig Biosen und höhere Polysaccharide herausschneiden, ohne daß dabei irgendwie von deren „sekundärer" Bildung die Rede sein könnte. Die Autoren erblicken denn auch in ihrem bekannten Lehrbuch in der Cellobiose

---

*) C. F. Cross u. E. I. Bevan, z. B. Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie **3**, 197 (1904).

Digitized by Google

chemischer Aufbau im Sinne der Bildung von Dioxyäthan aus Äthylenoxyd zugrunde liegt und nachdem wir unlängst als ein vermittelndes Reaktionsglied zwischen Cellulose und Cellobiose ein echtes Biosan[1]) in hoher Ausbeute gewonnen haben, wird jetzt auch für die Maltosebildung aus Glykogen ein grundsätzlich ähnlicher Reaktionsmechanismus außerordentlich wahrscheinlich.

Wir sind mit der Untersuchung dieser Folgerungen für die Glykogenchemie beschäftigt.

## Versuche.

Das verwendete Glykogen war uns in liebenswürdiger Weise von der Firma E. Merck-Darmstadt aus Miesmuscheln bereitet worden. Es war bereits ein sehr reines Präparat: $[\alpha]_D^{16} = +188{,}7^0$ (Wasser). Nach mehrmaligem Fällen aus wäßriger Lösung mit Alkohol bis zum konstanten Drehwert haben wir es in Form eines weißen amorphen Pulvers bekommen vom Drehwert $[\alpha]_D^{16} = +194{,}8^0$ (Wasser).

Das Acetat wurde nach der Vorschrift von H. Pringsheim und M. Lassmann[2]) mit Pyridin und Essigsäureanhydrid dargestellt. 9 g Glykogen waren durch 65stündiges Erhitzen auf 65° mit 60 ccm Pyridin und 40 ccm Essigsäureanhydrid im Glycerinbad nahezu vollkommen gelöst.

---

„*a special cleavage of the Cellulose*" und weisen auf deren große Bedeutung für die Cellulosekonstitution hin (C. F. Cross u. E. I. Bevan, Cellulose, London 1918, S. X). Tatsächlich ist in der ganzen Kohlenhydratchemie vor uns weder „unausgesprochen" noch „unbewiesen" eine Andeutung enthalten, daß die Cellobiose und Maltose irgendwie *nicht* in den natürlichen Polysacchariden vorgebildet seien. Ganz im Gegenteil haben vor uns die mit diesen Dingen beschäftigten Forscher ausnahmslos immer wieder diese Biosen als das sicherste Fundament für Erörterungen über den Aufbau dieser beiden wichtigen Kohlenhydrate bezeichnet. Wir nehmen in Anspruch, nicht nur zuerst auf die Möglichkeit der sekundären Bildung dieser Biosen hingewiesen, sondern auch den experimentellen Beweis für die völlig neue Sachlage erbracht zu haben.

[1]) K. Hess u. H. Friese, A. **450**, 40 (1926).

[2]) H. Pringsheim u. M. Laßmann, B. **55**, 1412 (1922).

Digitized by Google

Nach dem Eingießen in Eiswasser und gründlichem Auswaschen auf der Nutsche ergaben sich 14,8 g vom Drehwert $[\alpha]_D^{17} = +158{,}0^0$ (Pyridin).

Zur Prüfung des Präparates auf Einheitlichkeit haben wir eine Aufteilung durch fraktionierte Fällung aus Chloroformlösung mit Äther durchgeführt, wobei auf Zusatz von wenig Äther schöne kolloide Lösungen entstehen, die bei einer bestimmten Ätherkonzentration allmählich auszuflocken beginnen. So gewonnene Fraktionen zeigten Drehwerte, die von denen des zunächst anfallenden Acetates nur unwesentlich verschieden waren. Sie schwankten zwischen $+159^0$ und $+162^0$ (Pyridin).

Wir haben außerdem die Glykogenacetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid fraktioniert ausgeführt, d. h. die Anteile, die im Laufe der ersten 18 Stunden von dem Acetylierungsgemisch aufgenommen waren, von dem noch ungelösten Anteil abgetrennt und für sich aufgearbeitet, ebenso den dann in folgenden 24 Stunden in Lösung gehenden Anteil und schließlich den nach weiteren 24 Stunden vollständig gelösten Rest. Die in gleicher Weise aufgearbeiteten Acetatfraktionen zeigten in der angegebenen Grenze übereinstimmende Drehwerte in Pyridin, sowie auch für ein Triacetylglucosan stimmenden Acetylgehalt:

61,97—62,8 Proc. Essigsäure, ber. 62,51 Proc.[1])

0,1163 g Subst.: 0,2119 g $CO_2$, 0,0541 g $H_2O$.
Ber. C 49,98 H 5,60 Gef. C 49,71 H 5,20

(vor der Analyse bei 78°, 0,1 mm über $P_2O_5$ getrocknet). Wir neigen daher zu der Annahme, daß das untersuchte Präparat so weit chemisch einheitlich ist, wie man dies für eine amorphe Substanz sagen kann. Es wird gegen 180° glasig und geht dann allmählich ohne scharfe Grenze in Zersetzung über. Das Glykogenacetat zeigt nur ein schlecht zu charakterisierendes Verhalten im Schmelzröhrchen. Wir haben Versuche im Gange, um das Glykogenacetat nach Möglichkeit in einen krystallisierten Zustand überzuführen.

---

[1]) Nach Hess-Weltzien.

Digitized by Google

## Molekulargewichtsbestimmungen bei Abwesenheit von Luft.

Ausführung wie früher in der Apparatur der vorangehenden Mitteilung Hess-Schultze S. 81.

| Konzentration in Proc. | Zeit nach dem Einwerfen des Schiffchens in Stunden | $\Delta$ | Mol.-Gew. (ber. 288) |
|---|---|---|---|
| 0,107 | $^1/_2$ | 0,0000 | $\infty$ |
| | $23^1/_2$ | 0,0097 | 430 |
| | 47 | 0,0090 | 466 |
| 0,202 | $^1/_2$ | 0,0185 | 425 |
| | $19^1/_2$ | 0,0185 | 425 |
| | $46^1/_2$ | 0,0205 | 384 |
| 0,209 | 1 | 0,0195 | 416 |
| | $23^1/_2$ | 0,0180 | 449 |
| | $51^1/_2$ | 0,0095 | 840 |
| 0,203 | $^1/_2$ | 0,0190 | 417 |
| | 6 | 0,0185 | 430 |
| | 23 | 0,0185 | 430 |
| | $48^1/_2$ | 0,0120 | 649 |
| | $77^1/_2$ | 0,0080 | 989 |
| 0,299 | $^1/_2$ | 0,0275 | 424 |
| | $22^1/_2$ | 0,0285 | 409 |
| | 50 | 0,0205 | 563 |
| 0,305 | 4 | 0,0330 | 360 |
| | 21 | 0,0320 | 371 |
| | 35 | 0,0290 | 410 |
| | 59 | 0,0200 | 595 |
| | 70 | 0,0000 | $\infty$ |
| 0,382 | $^1/_2$ | 0,0210 | 703 |
| | 18 | 0,0195 | 760 |
| | 44 | 0,0195 | 760 |
| | 66 | 0,0200 | 750 |
| 0,589 | 1 | 0,0275 | 832 |
| | 21 | 0,0155 | 1480 |

Zur näheren Einsichtnahme des daran interessierten Lesers geben wir hier aus dem Laboratoriumsjournal die detaillierten Ablesungen des Gefrierpunktes einer einzigen Lösung im Verlauf von 70 Stunden wieder. Wir greifen willkürlich die Lösung mit der Konzentration

Digitized by Google

0,305 Proc. heraus. Die Unterkühlung betrug jeweils 0,3 bis 0,5°. Sie wurde für jede Ablesung einer ganzen Kurve möglichst konstant gehalten (± 0,03°).

| Eisessig | Lösung | | | |
|---|---|---|---|---|
| | nach 4 Std. | nach 21 Std. | nach 35 Std. | nach 59 Std. |
| 4,116 | 4,067 | 4,095 | 4,094 | 4,070 |
| 4,118 | 4,062 | 4,085 | 4,090 | 4,110 |
| 4,128 | 4,080 | 4,086 | 4,100 | 4,112 } 4,111 |
| 4,132 | 4,086 | 4,099 | 4,097 | 4,112 |
| 4,130 | 4,094 | 4,098 | 4,102 | 4,110 |
| 4,132 } 4,131 | 4,098 | 4,100 } 4,099 | 4,102 } 4,102 | |
| 4,130 | 4,108 | 4,099 | 4,102 | |
| 4,131 | 4,110 | 4,099 | 4,102 | nach 70 Std. |
| | 4,125 | | | |
| | 4,096 | | | 4,125 |
| | 4,098 | | | 4,186 |
| | 4,099 } 4,098 | | | 4,135 } 4,135 |
| | 4,099 | | | 4,134 |
| | 4,098 | | | 4,134 |

Auffallenderweise macht man bei vollständiger Assoziation stets die Beobachtung, daß der Gefrierpunkt um einige tausendstel Grad über dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels liegt. Eine ähnliche Beobachtung haben wir früher auch bei Trimethylcellulose gemacht und besonders darauf hingewiesen.[1]) Vielleicht ist diese allgemein gemachte Beobachtung darauf zurückzuführen, daß bei der Assoziation sonst nicht nachweisbare bzw. nicht entfernbare Fremdstoffe, wie z. B. Wasser, von dem assoziierten Teilchen adsorbiert werden, so daß der Gefrierpunkt des Lösungsmittels etwas steigt.

*Regenerierung des Acetates.*

Hierfür wurden die Lösungen vereinigt, die zu den Molekulargewichtsbestimmungen benutzt worden waren. Vorsichtiges Eindunsten im Vakuum bei 30° bis fast zur

[1]) K. Hess, W. Weltzien u. E. Messmer, A. 435, 80 (1923).

Digitized by Google

Trockene, Verreiben des Rückstandes und gründliches Waschen mit Äther. Das farblose Pulver wurde über Natronkalk, dann über $P_2O_5$ getrocknet.

$[\alpha]_D^{21} = (100 \times 1{,}685) : (1 \times 1{,}067) = + 157{,}9°$ (Pyridin).

Zur Darstellung des Kohlenhydrates wurde das Präparat mit $^n/_2$-methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur behandelt und nach dem Neutralisieren mit $^n/_2$-methylalkoholischer Essigsäure das Kohlenhydrat mit Methylalkohol ausgewaschen, nochmals in Wasser aufgenommen und nach dem Versetzen mit einigen Tropfen $^n/_2$-Essigsäure mit Methylalkohol ausgefällt. Nach dem Trocknen bis zur Konstanz über $P_2O_5$:

$[\alpha]_D^{20} = (100 \times 1{,}95) : (1 \times 1{,}014) = + 192{,}3°$ (Wasser). 0,11 Proc. Asche.

## Molekulargewichtsbestimmungen bei Gegenwart von Luft.

Diese wurden in der üblichen Beckmannapparatur (magnetische Rührung) bei sorgfältigster Fernhaltung von Luftfeuchtigkeit ausgeführt. Die Gefrierpunkte wurden, wie oben, aus 4—6 hintereinander liegenden Ablesungen bestimmt ($\pm$ 0,0015°).

| Konzentration in Proc. | $\Delta$ | Mol.-Gew. (ber. 288) |
|---|---|---|
| 0,098 | 0,016 | 238 |
| 0,099 | 0,027 | 143 |
| 0,101 | 0,020 | 199 |
| 0,196 | 0,023 | 333 |
| 0,207 | 0,027 | 298 |
| 0,295 | 0,027 | 425 |
| 0,396 | 0,039 | 393 |
| 0,504 | 0,028 | 714 |
| 0,508 | 0,027 | 734 |
| 0,590 | 0,042 | 548 |

vgl. auch Fig. 2.

Digitized by Google

# Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme.

## Nachschrift zu III.[1])

# Die Spannung des Camphers und trans-Hydrindans;

von *Walter Hückel.*

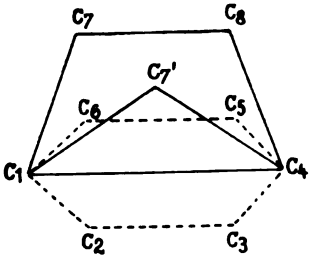
(Mit 1 Figur im Text.)

[Eingelaufen am 12. März 1927.]

In der Abhandlung von Hückel und Friedrich: Die Stereoisomerie des Hydrindans und seiner Derivate I[1]) war die Spannung des *trans*-Hydrindans mit der des Camphers verglichen worden. Der Vergleich ist aber in der dort angegebenen Weise gar nicht durchführbar, weil die Spannung des Camphermodells nicht, wie dort angegeben, etwa 43°, sondern in Wirklichkeit *71° 12'*, also sehr viel größer als die Spannung im Modell des *trans*-Hydrindans ist.

Bei dieser Berichtigung sei, um die Art der Berechnung vollkommen klarzustellen, das Prinzip der sehr einfachen Rechnung mitgeteilt.

Der Campher leitet sich von der rhombisch-pyramidalen Form[2]) des Sechsrings dadurch ab, daß die in der ausgezeichneten Stellung befindlichen 1,4-Kohlenstoffatome durch eine Brücke von *einem* Kohlenstoffatom verbunden sind; die Brücke läßt sich nur unter *Verzerrung* der tetraedrischen Modelle konstruieren. Die dabei im Modell auftretende Spannung läßt sich mit einer anschaulichen Hilfskonstruktion




[1]) A. 451, 132 (1926). [2]) Mohr, J. pr. [2] 98, 315 (1918).

Digitized by Google

berechnen. Die genannten 1,4-Kohlenstoffatome lassen sich nämlich durch eine Brücke von zwei Kohlenstoffatomen vollkommen *spannungsfrei* miteinander verbinden. Die Brückenkohlenstoffatome $C_7$ und $C_8$ bilden mit $C_1$ und $C_4$ ein ebenes Trapez (s. die Figur); setzt man die Entfernung zweier Kohlenstoffatome gleich zwei, so sind seine Seiten: $C_1C_4 = 3{,}333$; $C_1C_7 = C_7C_8 = C_8C_4 = 2$.

Die Winkel betragen $\sphericalangle C_7C_1C_4 = \sphericalangle C_8C_4C_1 = 70°32'$; $\sphericalangle$ bei $C_7$ und $C_8$ sind die normalen Tetraederwinkel von 109°28′. Hieraus folgt, daß die *cis*-Valenzen der Atome $C_1$ und $C_4$ mit der Verbindungslinie $C_1C_4$ den Winkel 70°32′ bilden.[1])

Bei der Konstruktion des Camphermodells müssen sie aus diesen Richtungen herausgebogen werden. Zur Berechnung der Spannung denkt man sich das Brückenkohlenstoffatom $C_7'$ in die normale Entfernung 2 von $C_1$ und $C_4$ gebracht. So entsteht ein Dreieck mit den Seiten: $C_1C_4 = 3{,}333$; $C_1C_7' = C_4C_7' = 2$.

Dessen Winkel sind: $\sphericalangle$ bei $C_7 = 109°48'$, bei $C_1$ und $C_4 = 35°6'$. Die Valenzen von $C_7$ müssen also ein wenig auseinandergebogen, die von $C_1$ und $C_4$ erheblich zusammengebogen werden. Die Gesamtspannung beträgt daher: $109°48' - 109°28' + 2\,(70°32' - 35°6') = 71°12'$.

Der Sechsring ist schematisch als Projektion in eine Ebene gezeichnet worden.

Die Spannung des *trans*-Hydrindans ist früher[2]) zu 38°56′ unter der Voraussetzung berechnet worden, daß der Fünfring an zwei invers zueinander stehenden Kohlenstoffatomen angeschlossen ist, deren *trans*-Valenzen, auf eine zur Verbindungslinie senkrecht stehenden Ebene projiziert, einen Winkel von 60° einschließen. Das ist aber nicht die kleinste Spannung, die die Kombination: Sechsring-*trans*-Fünfring haben kann. Denn unter den bei der spannungsfreien Verdrehung des

---

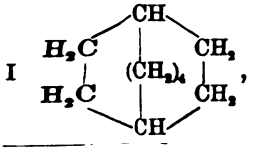
[1]) Auch ohne das anschauliche Hilfsmittel der spannungsfreien 1,4-Brücke von zwei Kohlenstoffatomen kann man mit Hilfe der sphärischen Trigonometrie diesen Winkel berechnen und auf diese Weise die Spannungsfreiheit der 1,4-Brücke beweisen. Bei der früher durchgeführten Rechnung war durch einen Vorzeichenfehler ($\cos x = 0{,}4444 + 0{,}1111$ statt $0{,}4444 - 0{,}1111$) der Winkel zu 56°16′ gefunden worden, was zur Valenzablenkung von 43° führte. Eine an unvollkommenen Modellen angestellte Betrachtung ließ es auch als möglich erscheinen, daß so kleine Winkel durch Verdrehung der Modelle vorkommen können. An guten Modellen überzeugt man sich aber leicht, daß bei diesen Verdrehungen der rhombisch-pyramidalen Form die fraglichen Valenzen nur größere Winkel als 70°32′ bilden, wobei sie gleichzeitig aus der Ebene, in der sie bei der rhombisch-pyramidalen Form liegen, herausgedreht werden.

[2]) Windaus u. Hückel, Anwendung der Spannungstheorie auf das Ringsystem des Cholesterins, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1921.

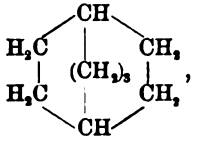
Digitized by Google

rhombisch-pyramidalen Modells entstehenden sphenoidischen[1]) Formen des Cyclohexanringes gibt es solche, bei denen die *trans*-Valenzen noch weniger als 60° gegeneinander verdreht sind[2]) (nach einer mündlichen Privatmitteilung von Herrn Professor **Mohr**, April 1923 in Heidelberg, können sich die *trans*-Valenzen auf 48° nahe kommen, die *cis*-Valenzen bis zu 72° entfernen). Die Spannung eines an solche Formen angesetzten Fünfrings ist naturgemäß kleiner als 38°56′.

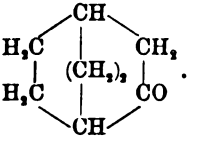
Nach den Betrachtungen am Modell läßt sich also nunmehr, da der Campher als Vergleichssubstanz ausscheidet, keine bekannte Verbindung angeben, deren Spannung der des *trans*-Hydrindans nahe kommt; mithin läßt sich aus bereits vorliegenden Daten nichts über den Energiebetrag vorhersagen, in dem die Spannnng zum Ausdruck kommen müßte. Nur der Vergleich der *cis*- und *trans*-Form des *β*-Hydrindanons bleibt übrig. Nach einer neuerdings von Herrn Professor Roth an einem Kontrollpräparat des *trans*-*β*-Hydrindanons ausgeführten Bestimmung der Verbrennungswärme hat wiederum die *trans*-Form die kleinere Verbrennungswärme, die allerdings diesmal nur um etwa 2 Cal/Mol hinter der der *cis*-Form zurückbleibt; mithin ist die Differenz von derselben Größe wie beim *cis*- und *trans*-*β*-Dekalon. Auf keinen Fall ist aber das *trans*-*β*-Hydrindanon energiereicher als das *cis*-*β*-Hydrindanon, und das Versagen der Spannungstheorie in ihrer einfachsten Form bleibt bestehen, wenn es auch nicht mehr so auffällig ist wie bei dem unstatthaften Heranziehen des Camphers als Vergleichssubstanz. Verbindungen, mit denen man das *trans*-Hydrindan in der Spannung vergleichen könnte, die aber noch nicht bekannt sind, sind die höheren Brückenhomologen I und II des Camphans:



I ,



II ,



III .

[1]) **Mohr**, J. pr. [2] **98**, 317 (1918); **103**, 325 (1922).

[2]) **Mohr**, J. pr. [2] **103**, 325 (1922), Z. 7 von unten. Beim Siebenring geht die Möglichkeit einer solchen Verdrehung noch weiter, so daß die *trans*-Valenzen fast in eine Ebene gedreht werden können. Vgl. auch **Derx**, R. **41**, 312 (1922).

Digitized by Google

Für die Viererbrücke berechnet sich eine Spannung von 38°56′, für die Dreierbrücke ist sie etwas kleiner.[1])

Im Campher wird man vorläufig seine hohe Verbrennungswärme, welche die Verbrennungswärme des isomeren *cis*-β-Dekalons um 8—9 Cal pro Mol übertrifft, als Ausdruck für die in ihm herrschende, mäßige Spannung von 71°12′ betrachten, falls nicht eine Untersuchung des spannungsfreien Brückenhomologen III eine vom β-Dekalon verschiedene Verbrennungswärme ergeben würde.

Für eine andere, mäßig stark gespannte Verbindung kann aber der Campher als Vergleichsobjekt und zur Voraussage der Spannung dienen: Zwei Fünfringe in 1,2-*trans*-Stellung haben etwa dieselbe Spannung wie der Campher. Hierüber soll aber erst im Anschluß an Versuche Näheres berichtet werden.

[1]) Windaus u. Hückel, a. a. O. S. 17—18.

(Geschlossen den 21. Mai 1927.)

Digitized by Google

# Über Arsenverbindungen der Pyridinreihe;

von *A. Binz* und *C. Räth.*

## II. Mitteilung[1]) über Derivate des Pyridins und Chinolins.

[Aus dem chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 18. März 1927).

Die ersten in der Literatur verzeichneten heterocyclischen Verbindungen, welche Arsen unmittelbar an einem Heterokerne tragen, sind die 2-Methyl-chinolin-3-arsinsäure und die daraus gewonnene Arsenoverbindung, welche in der vorigen Mitteilung beschrieben wurden. Wie schon dort gesagt, haben wir auch eine große Anzahl neuer und wohlcharakterisierter Arsenpräparate der *Pyridinreihe* dargestellt. Das betreffende Gebiet wird von uns bereits seit mehr als 5 Jahren bearbeitet, und wir beabsichtigten, erst nach vollkommenem Abschluß unsere Resultate bekannt zu geben. Die neueste Veröffentlichung von Tschitschibabin[2]) veranlaßt uns aber, schon jetzt einen Teil unserer Ergebnisse zu veröffentlichen.

Bei den im folgenden beschriebenen Arsenverbindungen war naturgemäß von vornherein in weit höherem Maße als beim Chinolin zu befürchten, der basische Charakter des Pyridins werde die Haftfestigkeit des Arsens in ungünstiger Weise beeinflussen. Es mußte daher die Möglichkeit der Gewinnung der betreffenden Arsinsäuren mehr als fraglich erscheinen. In erhöhtem Maße galt diese Annahme selbstverständlich auch für die daraus zu gewinnenden Reduktionsstufen, d. h. die Arsinoxyde, Arsenoverbindungen und Arsine Hier war mit großer Wahrscheinlichkeit mit dem Abspringen des Arsens unter dem Einfluß der Reduktionsmittel zu rechnen.

[1]) Die I. Mitteilung A. 453, 238 (1927).

[2]) B. 60, 766 (1927).



Digitized by Google

Bei den nachstehend beschriebenen Verbindungen bestätigte sich indessen diese Annahme wider Erwarten nicht. Mit Ausnahme der *2-Amino-pyridin-5-arsinsäure* sind sämtliche Verbindungen von recht bemerkenswerter Beständigkeit in bezug auf die Haftfähigkeit des Arsens. Daß aber jene Befürchtung nicht zu Unrecht bestand, zeigte sich bei dem Versuche zur Darstellung der unsubstituierten *Pyridin-3-arsinsäure*[1]), deren Gewinnung nach dem unten beschriebenen allgemeinen Verfahren recht erhebliche Schwierigkeiten bot.

Die Arsenierungen fanden auf dem Diazowege statt, sind aber, ebenso wie in der Chinolinreihe, nach vier weiteren Methoden durchführbar. Von diesen schließt sich die eine an das Verfahren von Béchamps[2]), eine zweite an das von G. Meyer[3]) an. Die beiden anderen Verfahren stellen vollkommen neue Wege dar und sind auch in der aromatischen Reihe anwendbar. Über diese Gebiete wird demnächst berichtet werden.

Über die allgemeinen Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen sei kurz folgendes bemerkt:

Der basische Charakter der Ausgangsstoffe wird durch den Eintritt des Arsinsäurerestes aufgehoben und tritt erst bei der Reduktion zu den betreffenden Arsinen und Arsinoxyden wieder in Erscheinung.

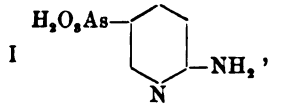
Die Haftfestigkeit des Arsens in Form der Arsinsäuren ist zum Teil eine derartig große, daß sich wäßrige Lösungen des Natriumsalzes der 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure jahrelang aufbewahren lassen, ohne daß Abspaltung vom Arsen nachweisbar wird.

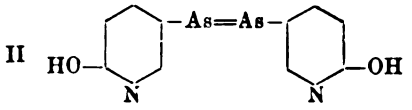
Der nachfolgende experimentelle Teil berichtet über acht verschiedene Arsinsäuren und die zugehörigen Arsinoxyde, Arsenoverbindungen und Arsine. Die Formeln sind aus dem Text ersichtlich. Es sei hier nur kurz auf zwei Verbindungen, nämlich die *2-Amino-pyridin-5-arsinsäure* (I) und das *2,2'-Dioxy-5,5'-arsenopyridin* (II) hingewiesen; die

[1]) Wegen des theoretischen Interesses und der Sonderstellung dieser Verbindung werden wir hierüber in einer späteren Arbeit berichten.

[2]) C. r. **56**, 1172 (1863). [3]) B. **16**, 1440 (1883).

Digitized by Google




infolge ihrer konstitutionellen Ähnlichkeit mit der *Arsanilsäure* und der *Salvarsanbase* großen Anreiz zur Feststellung einer etwaigen chemotherapeutischen Wirkung boten.

Die chemotherapeutische Prüfung dieser und der übrigen Verbindungen lieferte wertvolles Material zur Erforschung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und biologischer Wirkung. Über die Ergebnisse wird an anderer Stelle Mitteilung gemacht werden.

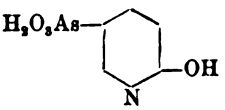
Das als Ausgangsmaterial benutzte 2-Amino-pyridin kann man bekanntlich nach dem eleganten Natrium-amid-verfahren von Tschitschibabin[1]) darstellen. Wir bemerken indessen, daß wir von diesem Verfahren unabhängig sind und ein anderes besitzen, welches zum mindesten gleichwertig ist, insbesondere aber das Arbeiten mit dem immerhin nicht ganz harmlosen Natriumamid zu vermeiden gestattet.

Die Darstellung eines Teiles der von uns arsenierten Zwischenprodukte: 2-Oxy-5-amino-pyridin, 2-Chlor-5-amino-pyridin, 2-Brom-5-amino-pyridin, 2-Jod-5-amino-pyridin, 2-Oxy-3-chlor-5-amino-pyridin, 2-Oxy-3-jod-5-amino-pyridin, 2,5-Diamino-pyridin geschah nach Verfahren, deren Einzelheiten demnächst mitgeteilt werden sollen.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir bestens für die Förderung unserer Arbeit.

## Beschreibung der Versuche.

*1. 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure,*




**10 g** 2-Oxy-5-amino-pyridin-chlorhydrat werden in **60 ccm** Wasser gelöst, nach Zusatz von 8 ccm 30-proc. **Salzsäure** mit 4,2 g Natriumnitrit in 42 ccm Wasser diazo-

[1]) C. 1915, I, 1065.



Digitized by Google

tiert und in eine Lösung von 6,6 g Arsentrioxyd in 120 ccm 5-proc. Natronlauge eingetragen. Nach etwa 2 stündigem Rühren wird filtriert, schwach mit Salzsäure angesäuert, wiederum filtriert und unter Zusatz von Tierkohle auf etwa die Hälfte eingeengt. Darauf reduziert man, wie in der vorigen Mitteilung angegeben, mit Hypophosphit und etwas Kaliumjodid auf dem Wasserbad zur Arsenoverbindung. Die abgesaugte und gewaschene Substanz wird mit 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte zur Arsinsäure oxydiert und nach dem Filtrieren unter Zusatz von Tierkohle bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nach dem Umlösen aus Wasser erhält man weiße Nadeln, welche beim Siedepunkt der Schwefelsäure noch nicht geschmolzen sind. Ausbeute 25 Proc. der Theorie.

0,0959 g Subst.: 0,0684 g $Mg_2As_2O_7$. — 0,1858 g Subst. (nach Kjeldahl): 8,25 ccm $^n/_{10}$-Schwefelsäure.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_6O_4NAs$ | Ber. | N 6,40 | As 34,22 |
| | Gef. | „ 6,22 | „ 34,33. |

*Salze.* Die konz. wäßrige Lösung der Arsinsäure gibt beim Kochen mit konz. Bariumchloridlösung und Ammoniak ein krystallines, in Wasser unlösliches *Bariumsalz.*

0,1141 g Subst.: 0,0717 g $BaSO_4$.

$C_5H_4O_4NAsBa.H_2O$ Gef. Ba 36,80 Gef. Ba 36,98.

Erhitzt man überschüssige wäßrige Lösung der Arsinsäure etwa 4 Stunden mit Quecksilberoxyd, so entsteht das schwer lösliche, weiße, krystalline *Quecksilbersalz.*

0,1831 g Subst. (nach H. Bauer[1]): 8,84 ccm $^n/_{20}$-KCN-Lösung.

$C_5H_4O_4NAsHg$ Ber. Hg 48,03 Gef. Hg 48,28.

Das hellgrüne schwer lösliche *Kupfersalz* entsteht, wenn man eine mit Natronlauge genau neutralisierte Lösung der Arsinsäure mit Kupfersulfat fällt und aufkocht.

0,1242 g Subst., durch Glühen unter Zusatz von etwas Ammoniumnitrat zerstört, gaben 0,0352 g CuO.

$C_5H_4O_4NAsCu$ Ber. Cu 22,65 Gef. Cu 22,64.

In entsprechender Weise erhält man das *Silbersalz* als weißen, flockigen, beim Aufbewahren sich bräunenden Niederschlag.

0,1236 g Subst.: 0,0985 g AgCl.

$C_5H_3O_4NAsAg_3$ Ber. Ag 59,97 Gef. Ag 59,98.

[1]) B. 54, 2080 (1921).

Digitized by Google

*2. 2-Oxy-pyridin-5-arsinoxyd,* $C_5H_3(OH)N.AsO$.

22 g 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure werden in etwa 700 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 6 g Kaliumjodid mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Man leitet bei 15° ungefähr 2 Stunden lang einen kräftigen Strom Schwefeldioxyd ein und läßt dann noch etwa 2 Stunden bei 0° stehen. Nach vorsichtigem Alkalisieren mit konz. Ammoniak wird im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit viel Wasser versetzt. Der unlösliche Anteil wird nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther im Vakuum getrocknet. Das aus keinem Lösungsmittel krystallisierbare Arsinoxyd erhält man so in einer Ausbeute von etwa 12 g. Die Verbindung ist in Säuren und in Alkalien löslich.

5,527 mg Subst.: 0,373 ccm N (23°, 761 mm). — 0,2042 g Subst.: 0,1736 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_4O_2NAs$ | Ber. | N 7,57 | As 40,54 |
| | Gef. | „ 7,82 | „ 41,04. |

*3. 2,2'-Dioxy-5,5'-arseno-pyridin* (II).

4 g 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure werden mit 15 g Natriumhypophosphit und 2 ccm 10-proc. Kaliumjodidlösung in 60 ccm Wasser unter mäßigem Erwärmen gelöst und dann langsam mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene gelbe Arsenoverbindung wurde mit heißem Wasser gewaschen und bei 70—80° im Vakuum getrocknet.

0,1153 g Subst.: 8,6 ccm N (21°, 749 mm). — 0,1108 g Subst.: 0,1009 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_8O_2N_2As$ | Ber. | N 8,29 | As 44,35 |
| | Gef. | „ 8,53 | „ 43,96. |

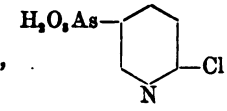
Das nach obigem Verfahren dargestellte Produkt ist fast stets in Alkali unlöslich. Unter bestimmten Bedingungen, über die später berichtet werden soll, tritt Alkalilöslichkeit ein.

*4. 2-Oxy-pyridin-5-arsin,* $(OH)C_5H_3N.AsH_2$.

10,9 g 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure werden in 200 ccm $H_2O$ und 70 g konz. Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Der heißen Lösung werden unter gutem Rühren langsam 45 g Zinkstaub hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis

Digitized by Google

die überstehende Flüssigkeit vollständig klar erscheint. Die vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltrierte klare Lösung enthält das Arsin. Auf seine Isolierung wurde seiner starken Wasserlöslichkeit und seiner Unbeständigkeit wegen verzichtet. Es oxydiert sich an der Luft sofort zur gelben Arsenoverbindung.

*5. 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure,* 

13 g 2-Chlor-5-amino-pyridin werden in 20 ccm konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser mit 7,5 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser diazotiert, mit 15 g Arsentrioxyd und 8 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser arseniert und dann schwach alkalisch gemacht. Nach 3 stündigem Rühren wird filtriert, angesäuert und nochmals filtriert. Es erfolgt Reduktion zur Arsenoverbindung, Isolierung und Oxydation zur Arsinsäure wie bisher. Ausbeute 4,8 g. Aus Wasser weiße Nadeln vom Schmelzp. 178—179°.

0,1595 g Subst.: 8,7 ccm N (19°, 756 mm). — 0,0825 g Subst. 4,2 ccm N (18°, 758 mm). — 0,1762 g Subst.: 0,1633 g $CO_2$, 0,0364 g $H_2O$. — 0,1496 g Subst.: 0,0979 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5H_5O_3NClAs$ | Ber. | C 25,27 | H 2,12 | N 5,90 | As 31,57 |
| | Gef. | „ 25,21 | „ 2,31 | „ 6,34 | „ 31,59 |
| | | — | — | „ 5,96 | — |

*6. 2-Chlor-pyridin-5-arsinoxyd, $C_5H_3NCl.AsO$.*

5 g 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure werden in 25 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 0,5 g Kaliumjodid 3 Stunden lang unter Eiskühlung mit Schwefeldioxyd behandelt Das Arsinoxyd scheidet sich zum Teil aus, der Rest wird durch. Ammoniak ausgefällt. Zersetzungspunkt bei 138°. Ausbeute 2,8 g. Die Substanz löst sich leicht in Säuren und Alkalien, weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1351 g Subst.: 8,19 ccm N (19°, 756 mm). — 0,1492 g Subst.: 0,1041 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_3ONClAs$ | Ber. | N 6,89 | Cl 17,43 |
| | Gef. | „ 7,05 | „ 17,26. |

*7. 2,2'-Dichlor-5,5'-arseno-pyridin, $ClC_5H_3N.As{=}As.C_5H_3NCl$.*

2 g 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure werden in 100 ccm 5-proc. Salzsäure gelöst und bei 60° mit 5 g Hypophosphit und etwa 0,3 g Kalium-

Digitized by Google

jodid 8 Stunden lang verrührt. Man wäscht auf der Nutsche mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum bei 100°. Ausbeute quantitativ. Gelbe, unlösliche Verbindung. Zersetzungspunkt von 140° ab unter Schwärzung.

0,1418 g Subst.: 8,83 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{10}H_8N_2Cl_2As_2$ Ber. N 7,47 Gef. N 7,11.

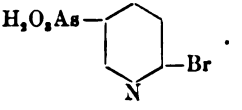
*8. 2-Chlor-pyridin-5-arsin, $C_5H_3NCl.AsH_2$.*

Zu 3 g 2-Chlor-pyridin-5-arsinsäure in 25 ccm konz. Salzsäure fügt man in kleinen Portionen etwa 10 g Zinkstaub. Nach dem Alkalisieren mit konz. Natronlauge wird ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt das weiße, amorphe Arsin in guter Ausbeute, das sich an der Luft bald gelb färbt. Bei 135° tritt Zersetzung ein. Die Verbindung löst sich in Wasser und in Äther.

0,1826 g Subst.: 0,1272 g AgCl.

$C_5H_5NClAs$ Ber. Cl 17,07 Gef. Cl 17,23.

*9. 2-Brom-pyridin-5-arsinsäure,*




17,5 g 2-Brom-5-amino-pyridin werden in 150 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit 7,5 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser diazotiert und unter Rühren mit 15 g Arsentrioxyd und 8 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser versetzt. Nach schwachem Alkalisieren rührt man bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, reduziert wie bei 3. zur Arsenoverbindung, isoliert diese und oxydiert zur Arsinsäure. Nach Reinigen mit Tierkohle und Einengen krystallisiert die Verbindung aus. Ausbeute 5 g. Schmelzpunkt nach Umlösen aus Wasser 175°.

0,2216 g Subst.: 9,65 ccm N (18°, 737 mm). — 0,2044 g Subst.: 8,9 ccm N (20°, 750 mm). — 0,1833 g Subst.: 0,1214 g AgBr. — 0,2792 g Subst.: 0,1545 g $Mg_2As_2O_7$. — 0,1940 g Subst.: 0,1069 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5H_5O_3NBrAs$ | Ber. | N 4,97 | Br 28,37 | As 26,59 |
| | Gef. | „ 4,95 | „ 28,19 | „ 26,71 |
| | | „ 5,01 | | „ 26,60. |

*10. 2-Brom-pyridin-5-arsinoxyd, $C_5H_3NBr.AsO$.*

5 g 2-Brom-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 6. angegeben gelöst und reduziert. Ausbeute 2,9 g. Zersetzungspunkt 159°. Löslichkeit wie oben.

Digitized by Google

0,2368 g Subst.: 5,76 ccm N (17°, 744 mm). — 0,1648 g Subst.: 0,1257 g AgBr.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_3ONBrAs$ | Ber. | N 5,65 | Br 32,24 |
| | Gef. | „ 5,76 | „ 32,46. |

*11. 2,2'-Dibrom-5,5'-arseno-pyridin,*
*$BrC_5H_3N . As{=}As . C_5H_3NBr$.*

2 g 2-Brom-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 8. reduziert. Ausbeute quantitativ. Eigenschaften wie bei der Chlorverbindung.

0,1701 g Subst.: 8,77 ccm N (20°, 746 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_6N_2Br_2As_2$ | Ber. | N 6,04 | Gef. N 5,90. |

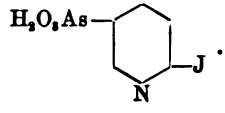
*12. 2-Brom-pyridin-5-arsin,*
*$C_5H_3NBr . AsH_2$.*

8 g 2-Brom-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 8. in Salzsäure gelöst, reduziert und nach Alkalizusatz ausgeäthert. Eigenschaften und Ausbeute wie beim Chlor-pyridin-arsin.

0,1591 g Subst.: 0,1261 g AgBr.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_5NBrAs$ | Ber. | Br 34,17 | Gef. Br 33,73. |

*13. 2-Jod-pyridin-5-arsinsäure,*




22 g 2-Jod-5-amino-pyridin werden in 150 ccm Wasser und 20 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 7,5 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser diazotiert, mit 15 g Arsentrioxyd und 8 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser versetzt und wie oben über die Arsenoverbindung aufgearbeitet. Die mit Tierkohle entfärbte Lösung der Arsinsäure wird schnell zur Krystallisation eingeengt. Bei längerem Kochen spaltet sich Jod ab. Aus heißem Wasser scheiden sich derbe Krystalle vom Schmelzp. 173° aus. Ausbeute 6,2 g.

0,1516 g Subst.: 0,0999 g $CO_2$, 0,0225 g $H_2O$. — 0,1671 g Subst.: 0,1184 g AgJ. — 0,1908 g Subst.: 0,0907 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5H_5O_3NJAs$ | Ber. | C 18,24 | H 1,53 | J 38,59 | As 22,79 |
| | Gef. | „ 17,96 | „ 1,66 | „ 38,30 | „ 22,95. |

*14. 2-Jod-pyridin-5-arsinoxyd, $C_5H_3NJ . AsO$.*

5 g 2-Jod-pyridin-5-arsinsäure werden in 60 ccm 10-proc. Salzsäure gelöst und wie bei 6. reduziert. Ausbeute 2,8. Zersetzungspunkt 145°.

Digitized by Google

0,1738 g Subst.: 6,5 ccm N (24°, 762 mm).

$C_5H_5ONJAs$ Ber. N 4,75 Gef. N 4,31.

*15. 2-Jod-pyridin-5-arsin,*
$C_5H_5NJAsH_2$.

3 g 2-Jod-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 8. reduziert. Das durch Ausäthern gewonnene Arsin entspricht in seinen Eigenschaften den vorgenannten analogen Verbindungen. Zersetzungsp. 140°.

0,1431 g Subst.: 0,1179 g AgJ.

$C_5H_5NJAs$ Ber. J 45,18 Gef. J 44,54.

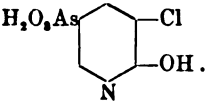
*16. 2,2'-Dijod-5,5'-arseno-pyridin,*
$JC_5H_3NAs{=}AsC_5H_3NJ$.

2 g 2-Jod-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 7. reduziert. Ausbeute und Eigenschaften wie oben.

0,2004 g Subst.: 9,1 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{10}H_6N_2J_2As_2$ Ber. N 5,02 Gef. N 5,20.

*17. 2-Oxy-3-chlor-pyridin-5-arsinsäure,*




18,1 g 2-Oxy-3-chlor-5-amino-pyridin-chlorhydrat werden in 150 ccm Wasser und 12,2 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit 7,5 g Natriumnitrit diazotiert, mit 15 g Arsentrioxyd und 8 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser arseniert, nach 5stündigem Rühren mit 15 g Hypophosphit reduziert und mit 50 ccm 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Die Verbindung wird aus Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 237°. Ausbeute 4,3 g.

7,279 mg Subst.: 0,370 ccm N (22°, 757 mm). — 0,1529 g Subst.: 0,0878 g AgCl. — 0,1476 g Subst.: 0,1004 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_5H_5O_4NClAs$ | Ber. N 5,53 | Cl 13,99 | · As 29,57 |
| | Gef. „ 5,75 | „ 14,21 | „ 29,27. |

*18. 2-Oxy-3-chlor-pyridin-5-arsinoxyd,*
$C_5H_2N(OH)Cl.AsO$.

5 g 2-Oxy-3-chlor-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 14. gelöst und reduziert und dann mit Ammoniak ausgefällt. Ausbeute 60 Proc. d. Th. Die Eigenschaften sind dieselben wie bei den vorgenannten Oxyden. Bei 195° beginnende Zersetzung.

Digitized by Google

0,1629 g Subst.: 9,54 ccm N (21°, 744 mm). — 0,1509 g Subst.: 0,1003 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_3O_2NClAs$ | Ber. | N 6,39 | Cl 16,16 |
| | Gef. | „ 6,70 | „ 16,44. |

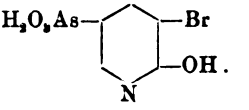
*19. 2,2'-Dioxy-3,3'-dichlor-5,5'-arseno-pyridin,*
*$Cl(OH)C_5H_2N.As{=}As.C_5H_2N(OH)Cl$.*

2 g 2-Oxy-3-chlor-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 7. in die Arsenoverbindung verwandelt. Ausbeute und Eigenschaften wie oben. Farbe etwas dunkler gelb.

0,2094 g Subst.: 12,2 ccm N (21°, 751 mm).

| | | |
|---|---|---|
| $C_{10}H_6O_2N_2Cl_2As_2$ | Ber. N 6,89 | Gef. N 6,69. |

*20. 2-Oxy-3-brom-pyridin-5-arsinsäure,*




4,38 g 2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure werden in 50 ccm 30-proc. Essigsäure tropfenweise mit 1,6 g Brom versetzt, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf. Man engt bis zur Krystallisation ein und löst das Rohprodukt aus Wasser um, dem wenig Salzsäure zugesetzt wurde. Ausbeute quantitativ. Der Schmelzpunkt ist bei 300° noch nicht erreicht.

0,2038 g Subst.: 0,1546 g $CO_2$, 0,0300 g $H_2O$. — 3,902 mg Subst.: 0,162 ccm N (21°, 756 mm). — 0,2011 g Subst.: 0,1246 g AgBr.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5H_5O_4NBrAs$ | Ber. | C 20,14 | H 1,68 | N 4,70 | Br 26,82 |
| | Gef. | „ 20,69 | „ 1,65 | „ 4,71 | „ 26,37. |

*21. 2-Oxy-3-brom-pyridin-5-arsinoxyd, $C_5H_3N(OH)Br.AsO$.*

5 g 2 Oxy-3-brom-pyridin-5-arsinsäure werden wie bei 14. reduziert. Das Arsinoxyd wird mit Ammoniak ausgefällt. Ausbeute und Eigenschaften wie bei den anderen Arsinoxyden. Zersetzungsp. 232°.

0,1439 g Subst.: 3,3 ccm N (21°, 750 mm).

| | | |
|---|---|---|
| $C_5H_3O_2NBrAs$ | Ber. N 5,31 | Gef. N 5,44. |

*22. 2,2'-Dioxy-3,3'-dibrom-5,5'-arseno-pyridin,*
*$Br(OH)C_5H_2N.As{=}As.C_5H_2N(OH)Br$.*

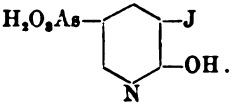
2 g 2-Oxy-3-brom-pyridin-5-arsinsäure werden in üblicher Weise zur Arsenoverbindung reduziert. Ausbeute quantitativ.

0,1813 g Subst.: 8,3 ccm N (17°, 736 mm).

| | | |
|---|---|---|
| $C_{10}H_6O_2N_2Br_2As_2$ | Ber. N 5,65 | Gef. N 5,86. |

Digitized by Google

*23. 2-Oxy-3-jod-pyridin-5-arsinsäure,*




27,2 g 2-Oxy-3-jod-5-amino-pyridin-chlorhydrat werden in 150 ccm Wasser und 15 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit 7,5 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser diazotiert, mit 15 g Arsentrioxyd und 8 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser arseniert, zur Arsenoverbindung reduziert und durch vorsichtige Oxydation mit 45 ccm 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eis in die Arsinsäure verwandelt. Die Verbindung krystallisiert aus Wasser in derben Nadeln vom Zersetzungsp. 289°. Ausbeute 6,4 g. Beim Kochen mit Wasser wird Jod abgegeben.

0,1627 g Subst.: 0,1031 g $CO_2$, 0,0239 g $H_2O$. — 0,2130 g Subst.: 7,74 ccm N (22°, 752 mm). — 0,1438 g Subst.: 0,0976 g AgJ. — 0,1715 g Subst.: 0,0781 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_5H_5O_4NJAs$ | Ber. C 17,40 | H 1,46 | N 4,06 | J 36,80 | As 21,73 |
| | Gef. „ 17,28 | „ 1,65 | „ 4,16 | „ 36,69 | „ 21,98. |

*24. 2-Oxy-3-jod-pyridin-5-arsinoxyd,*
*$C_5H_2N(OH)J.AsO$.*

5 g 2-Oxy-3-jod-pyridin-5-arsinsäure werden in 100 ccm 10-proc. Salzsäure gelöst und wie oben reduziert. Das Arsinoxyd wird mit Ammoniak ausgefällt. Ausbeute 4 g. Die Eigenschaften entsprechen denen der vorgenannten Arsinoxyde. Zersetzungsp. 200°.

0,1860 g Subst.: 0,0937 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_3O_2NJAs$ Ber. As 24,11 Gef. As 24,32.

*25. 2,2'-Dioxy-3,3'-dijod-5,5'-arseno-pyridin,*
*$J(OH)C_5H_2N.As{=}As.C_5H_2N(OH)J$.*

2 g 2-Oxy-3-jod-pyridin-5-arsinsäure werden wie üblich zur Arsenoverbindung reduziert. Ausbeute und Eigenschaften wie oben.

0,2109 g Subst.: 8,84 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{10}H_6O_2N_2J_2As_2$ Ber. N 4,75 Gef. N 4,85.

*26. 2-Amino-pyridin-5-arsinsäure* (I).

18 g 2,5-Diamino-pyridin-chlorhydrat werden in 200 ccm Wasser und 18 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 7,5 g Natriumnitrit in 75 ccm Wasser unter sehr guter Kühlung

Digitized by Google

langsam diazotiert. Unter diesen Bedingungen wird nur die in 5-Stellung befindliche Aminogruppe in Reaktion gezogen. Man arseniert mit 15 g Arsentrioxyd und 13 g Natriumhydroxyd in 400 ccm Wasser, reduziert mit 15 g Hypophosphit in 150 ccm konz. Salzsäure, wobei sich die Arsenoverbindung als Chlorhydrat abscheidet. Man wäscht mit salzsäurehaltigem Alkohol und oxydiert mit 35 ccm 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd. Die mit Tierkohle entfärbte Lösung wird schwach ammoniakalisch gemacht, bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und mit Salzsäure angesäuert, wobei die Krystalle sich allmählich ausscheiden. Ausbeute 6 g. Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Eisessig, schwerer in Alkohol. Kocht man die Säure längere Zeit mit Wasser, so wird Arsensäure abgespalten.

0,1611 g Subst.: 0,1611 g $CO_2$, 0,0475 g $H_2O$. — 0,1346 g Subst.: 14,93 ccm N (18°, 754 mm). — 0,1905 g Subst.: 0,1362 g $Mg_2As_2O_7$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_5H_7O_3N_2As$ | Ber. C 27,52 | H 3,23 | N 12,85 | As 34,38 |
| | Gef. „ 27,27 | „ 3,30 | „ 12,91 | „ 34,52. |

*27. 2-Amino-pyridin-5-arsinoxyd,*
$C_5H_3N(NH_2)AsO$.

5 g 2-Amino-pyridin-5-arsinsäure werden in 60 ccm 10-proc. Salzsäure gelöst und wie oben reduziert. Es wird Chlorwasserstoff bis zur Verdrängung des Schwefeldioxyds eingeleitet, darauf engt man im Vakuum bei 45° bis zur Hälfte des Volumens ein, wobei das Dichlorid ausfällt. Löst man dieses in sehr wenig Wasser, so wird es zersetzt, und das Arsinoxyd fällt aus. Weiße, in verdünnten Säuren und Alkalien lösliche Substanz. Ausbeute 45 Proc. d. Th. Zersetzungsp. 90°.

0,1473 g Subst.: 19,57 ccm N (22°, 746 mm).

| | | |
|---|---|---|
| $C_5H_5ON_2As$ | Ber. N 15,23 | Gef. N 15,09. |

*28. 2,2'-Diamino-5,5'-arseno-pyridin-tetrachlorhydrat,*
$C_5H_3N(NH_2).As{=}As.C_5H_3N(NH_2) + 4HCl$.

10 g 2-Amino-pyridin-5-arsinsäure werden in 100 ccm 15-proc. Salzsäure gelöst und unter Rühren bei 60° mit etwa 0,3 g Kaliumjodid und 8 g Natriumhypophosphit 1 Stunde lang reduziert. Man filtriert, wäscht mit salzsäurehaltigem Alkohol und mit Äther und trocknet im Vakuum bei 76°. Ausbeute 70 Proc. d. Th. Zersetzungspunkt von 120° ab. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und verdünnter Salzsäure. Soda und Natronlauge fällen die Base in gelben Flocken

Digitized by Google

aus, die sich unter Bräunung zersetzen. Die Base ist unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Salzsäure.

0,2011 g Subst.: 25,35 ccm N (17°, 752 mm). — 0,2101 g Subst.: 0,3245 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{14}N_4As_2Cl_4$ | Ber. N 14,90 | Cl 37,69 |
| | Gef. „ 14,69 | „ 38,21. |

Den Herren Dr. P. Dossmann und cand. phil. H. Kölzow danken wir für ihre vortreffliche Mitarbeit.

---

# Peralkyliertes Guanidin. IV[1];

von *Hans Lecher*,

gemeinsam mit *Fritz Graf*, *Fritz Gnädinger* und *Karl Bolz*.

Mit 4 Figuren im Text.

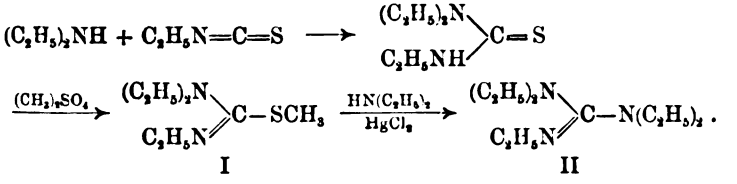
Mit einem krystallographischen Anhang von *Karl Chudoba*.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingelaufen am 21. März 1927.)

## I. Peräthyliertes Guanidin.

In früheren Mitteilungen beschrieben wir das Pentamethyl-guanidin und mehrere durch Methyl neben Äthyl völlig substituierte Guanidine. Zu verschiedenen Versuchen brauchten wir noch das *Pentaäthyl-guanidin* (II), das wir auf analogem Wege wie die Pentamethylverbindung erhielten:



I II

[1]) I.: B. 56, 1326 (1923); II.: A. 438, 154 (1924); III.: A. 445, 61 (1925).

Digitized by Google

Die folgende Übersicht unterrichtet über die bisher dargestellten peralkylierten Guanidine der aliphatischen Reihe:

| | | | Siedepunkt[1]) | Bei *n* mm |
|---|---|---|---|---|
| $C—N(CH_3)_2$, | $=NCH_3$, | $—N(CH_3)_2$ | 155 - 160[2]) | 740 |
| $C—N(CH_3)_2$, | $=NC_2H_5$, | $—N(CH_3)_2$ | 55,5 | 11 |
| $C—N(CH_3)_2$, | $=NCH_3$, | $—N(CH_3)C_2H_5$ | 61,5—63 | 13 |
| $C—N(CH_3)_2$, | $=NC_2H_5$, | $—N(CH_3)C_2H_5$ | 68—69 | 12 |
| $C—N(CH_3)_2$, | $=NCH_3$, | $—N(C_2H_5)_2$ | 75,2[3]) | 14,5 |
| $C—N(CH_3)C_2H_5$, | $=NCH_3$, | $—N(C_2H_5)_2$ | 80—81 | 12 |
| $C—N(C_2H_5)_2$, | $=NC_2H_5$, | $—N(C_2H_5)_2$ | 93—94 | 13 |

Pentaäthyl-guanidin addiert Jodäthan zum *Hexaäthyl-guanidoniumjodid*

$$[\{(C_2H_5)_2N\}_3C]J \quad \text{III};$$

dieses verwandelten wir mittels Thallopikrat[4]) ins *Pikrat*

$$[\{(C_2H_5)_2N\}_3C]OC_6H_3(NO_2)_3 \quad \text{IV},$$

welches wir zu den unten beschriebenen Versuchen benötigten.

## II. Über Guanidoniumpikrate und ihre Molekülverbindungen.

### *1. Die Molekülverbindungen.*

Lecher und Gnädinger[5]) haben beobachtet, daß sich Hexamethyl-guanidoniumpikrat mit Pikrinsäure, mit Natriumpikrat und mit s-Trinitrobenzol zu gut krystallisierten Molekülverbindungen vereinigt. Die Nebenvalenzbindungen gehen sehr wahrscheinlich von den Nitrogruppen der Nitrokomponente zu Amidogruppen des Guanidoniumsalzes.

---

[1]) Mit Ausnahme des ersten korrigiert.

[2]) Unscharf, weil die ätherische Lösung nicht mit Na getrocknet; vgl. III. Mitteilung S. 70.

[3]) Besonders gereinigtes Präparat; vgl. den experimentellen Teil.

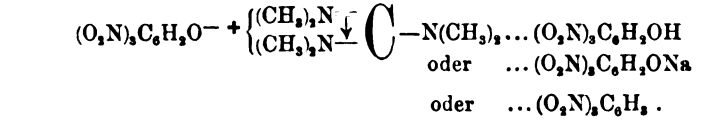
[4]) H. Lecher u. C. Heuck, A. 438, 172 (1924).

[5]) III. Mitteilung.

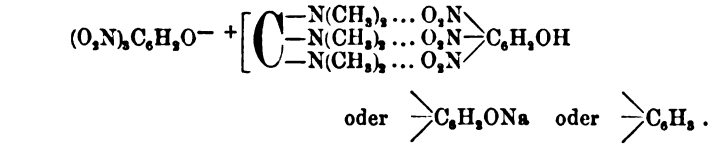
Digitized by Google

Wir wollen hier nicht das Konstitutionsproblem der Guanidoniumionen behandeln.[1]) Wir erinnern bloß daran, daß wir eine Formulierung vorgeschlagen haben, in welcher die Doppelbindung vom Kohlenstoff abwechselnd zu den drei Stickstoffatomen oszilliert; die positive Ladung des Ions verteilt sich in einem gegebenen Zeitpunkt auf jene zwei N-Atome, zwischen denen gerade die Verschiebung der Doppelbindung stattfindet:

es sind daher zu gleicher Zeit nur zwei Amidogruppen an der basischen Funktion beteiligt. Nach unserer Ansicht ist in den eingangs erwähnten Molekülverbindungen die dritte unbeteiligte Amidogruppe durch Nebenvalenz mit der Nitrokomponente verbunden[2]):



Das bisher veröffentlichte experimentelle Material ist noch verträglich mit der Auffassung, daß die Guanidoniumionen Komplexe mit Kohlenstoff als Zentralatom[3]) oder Carboniumionen sind. Unter diesen Gesichtspunkten würde man die Nebenvalenzen zwischen den „peripheren" Amidogruppen und den Nitrogruppen zu suchen haben und die Molekülverbindungen etwa in folgender Weise schreiben:



In der Existenz solcher Verbindungen ist also kein Beweis für die eine oder andere Auffassung zu erblicken.

---

[1]) Wir werden dies nochmals in einer späteren Veröffentlichung tun und dabei auch zu den Arbeiten von W. Madelung, J. pr. (2) **111**, 100 (1925); **114**, 1 (1926); **115**, 24 (1926) Stellung nehmen.

[2]) Und damit von den Oszillationen ausgeschaltet.

[3]) W. Madelung, a. a. O.

Digitized by Google

Jedenfalls wirken die Guanidoniumionen in solchen Molekülverbindungen *mit zweierlei Kräften* auf ihre Liganden, mit ihrer positiven Ladung aufs Pikratanion und mit einer Nebenvalenz auf die addierte Nitroverbindung; sie besitzen *zwei „Additionszentren"* [1]:

$$(O_2N)_3Ar''O^- \; {}^+Gu \ldots (O_2N)_3Ar' .$$

Das Anion und die Nitrokomponente lassen sich nicht beliebig variieren. Zwar gibt *Hexamethyl-guanidonium-trinitro-m-kresolat* eine Molekülverbindung mit Trinitro-m-kresol. Dagegen war keine Verbindung zwischen dem genannten Trinitrokresolat und Pikrinsäure oder zwischen Hexamethylguanidoniumpikrat und Trinitro-m-kresol zu erhalten.

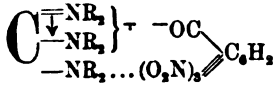
Daß sich das Hexaäthyl-guanidoniumpikrat bei der Bildung solcher Addukte gleich verhält wie die Hexamethylverbindung, war zu erwarten; wir beschreiben die Verbindung des *Hexaäthyl-guanidoniumpikrats mit Natriumpikrat:*

$$(O_2N)_3C_6H_2O^- + \begin{cases}(C_2H_5)_2N \\ (C_2H_5)_2N\end{cases}\!\!\!

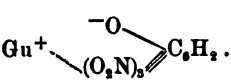
Interessant und wichtig schien uns die Frage, ob ein Hexaalkyl-guanidoniumpikrat A mit einem anderen Hexaalkyl-guanidoniumpikrat B (analog wie mit Natriumpikrat) eine Molekülverbindung liefert. Wäre dies der Fall, so würden zwei verschiedene Guanidoniumpikrate ein einheitliches Additionsprodukt geben, so daß der Beweis der krystallographischen Einheitlichkeit eines Pikrats und der Identitätsnachweis zweier verschiedener Pikrate durch die Mischprobe unzuverlässig wären. Nach der allgemeinen Methode zur Darstellung von Molekülverbindungen, welche O. Dimroth und C. Bamberger[1]) angegeben haben, konnten wir *kein Addukt aus Hexamethyl- + Hexaäthyl-guanidoniumpikrat* erhalten. Da hier aber ein Fall außerordentlich starker Löslichkeitsbeeinflussung vorliegt, für den Dimroths Ableitung nicht mehr gilt, haben wir auch das *Auftau-Schmelzdiagramm* nach A. Stock[2]) und H. Rheinboldt[3]) aufgenommen, in dem sich ebenfalls eine Molekülverbindung *nicht* feststellen ließ.

### 2. *Die Pikrate.*

Im vorangegangenen Abschnitt wurde besprochen, daß die Hexaalkyl-guanidoniumionen außer ihrer heteropolaren Valenz noch eine Nebenvalenz entfalten, mit der sie aromatische Nitrogruppen binden. Es ist daher recht wahrscheinlich, daß in ihren einfachen Pikraten die gleichen Nebenvalenzen zwischen den entsprechenden Gruppen des Kations und Anions wirksam sein können:



oder schematisch



Dann würde sich ihr Krystallgitter also aus Zwitterionen $^{+}Gu\ldots(O_2N)_3C_6H_2O^{-}$ aufbauen.

Wir zeigten zwar eben, daß Hexamethyl-guanidoniumpikrat mit Hexaäthyl-guanidoniumpikrat keine Molekülverbindung gibt, obwohl jedes dieser Salze sich mit Natriumpikrat vereinigen kann. Dieser Umstand schließt aber

[1]) A. 438, 67 (1924). [2]) B. 42, 2059 (1909).

[3]) H. Rheinboldt und Mitarbeiter, J. pr. 111, 242 (1925); 112, 187; 113, 199, 348 (1926).



Digitized by Google

keineswegs die Möglichkeit aus, daß die krystallisierten Guanidoniumpikrate mitunter solche eigenartige innere Komplexsalze sind. Liegen *zwei verschiedene* Zwitterionen

$$+Gu' \ldots (O_2N)_3C_6H_2O^- \quad \text{und} \quad +Gu'' \ldots (O_2N)_3C_6H_2O^-$$

vor, so sind vielleicht die räumlichen Verhältnisse nur selten der Vereinigung in *einem* Krystallgitter günstig.

Bei einem *einheitlichen* Guanidoniumpikrat mögen die Verhältnisse manchmal dem Krystallaufbau aus den oben skizzierten Zwitterionen günstig sein; manchmal mag der Aufbau unter Ausschaltung *dieser* Nebenvalenzen aus den Ionen $Gu^+$ und $^-OC_6H_2(NO_2)_3$ erfolgen. Es läßt sich voraussehen, daß für manche Pikrate auch beide Aufbaumöglichkeiten vorhanden sein werden, was zu einer *Dimorphie* derselben führen muß, die man in derartigen Fällen auch als „*Komplexisomerie*“ [1]) bezeichnen kann.

Wir haben auch den *Zustand des Hexamethyl-guanidoniumpikrats in wäßriger Lösung* untersucht. Wäre die Nebenvalenzbindung zwischen dem Guanidoniumion und dem Pikration sehr fest, so müßten auch in Lösung zu einem erheblichen Betrage solche (nicht leitende!) Zwitterionen an Stelle der Kationen und Anionen vorhanden sein. Die Lösung müßte sich also anders verhalten als z. B. eine Lösung von Natriumpikrat, in der hauptsächlich die Ionen $Na^+$ und $^-OC_6H_2(NO_2)_3$ vorhanden sind. Es hat sich indes gezeigt, daß die *Leitfähigkeiten* von gleicher Größenordnung sind; auch die *Gefrierpunktserniedrigung* spricht für weitgehende Dissoziation. Wir schließen daraus, daß diese *Nebenvalenzen*, welche in den Pikraten zwischen den Nitrogruppen des Anions und Amidogruppen des Kations wirken, *nur die Größenordnung von Gitterkräften* löslicher homöopolarer Verbindungen besitzen können.

*3. Die angebliche Isomerie des Methyl-guanidoniumpikrats.*

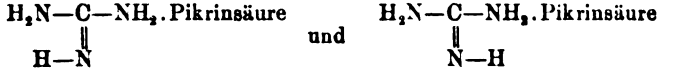
Gulewitsch [2]) hat die Beobachtung gemacht, daß *Methyl-guanidoniumpikrat* in zwei Modifikationen, einer „ei-

[1]) E. Hertel, A. 451, 179 (1926); vgl. auch P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart 1922, S. 226.

[2]) H. 47, 473 (1906).

Digitized by Google

gelben" und einer „orangefarbenen", auftritt. Er gab eine kurze krystallographische Beschreibung der beiden Formen, hat jedoch die Bedingungen für das Auftreten der einen oder anderen und ihre gegenseitige Umwandlung nicht näher untersucht. Die Notiz von Gulewitsch wäre vielleicht unbeachtet geblieben, wenn nicht ungefähr gleichzeitig v. Cordier[1]), eine ältere Beobachtung Emichs[2]) verfolgend, in einer umfangreichen Arbeit Mitteilung über zwei „isomere" *Guanidoniumpikrate* gemacht und die beiden als *cis-trans-Stereomere* im Sinne der Formeln




angesprochen hätte. Es lag nahe, diese Erklärung auf das Auftreten von zwei Methyl-guanidoniumpikraten zu übertragen und ihr allgemeine Bedeutung für die Konstitution und Konfiguration von Salzen der Guanidine beizulegen.[3])

Es sei daher gleich vorweg bemerkt, daß diese Deutung unhaltbar ist. Die Stereomerie soll durch verschiedene Stellung des Wasserstoffs am Imid-Stickstoff verursacht sein. Dieses Stickstoffatom hat aber (in der v. Cordierschen Formulierung) seine vierte Koordinationsstelle frei, so daß eine überaus leichte Umwandlung zweier derartiger Gebilde erfolgen müßte. Tatsächlich ist aber die direkte Umwandlung der beiden Guanidoniumpikrate v. Cordier überhaupt nicht gelungen und die gegenseitige Umwandlung der Modifikationen des Methyl-guanidoniumpikrats verläuft träge. — Durch die neueren Arbeiten von Lecher und seinen Mitarbeitern über die Konstitution der Guanidoniumsalze ist der v. Cordierschen Formulierung vollends der Boden entzogen worden; denn es hat sich gezeigt, daß die

---

[1]) M. 27, 697 (1906). [2]) M. 12, 12, 25 Fußnote (1891).

[3]) Vgl. z. B. H. Schotte, Vortrag auf der 39. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel, Ref. Z. Ang. 39, 677 (1926); der stereochemischen Deutung ist bereits in der Diskussion von den Herren P. Walden und E. Wedekind entgegengetreten worden; Verfasser dieser Abhandlung war nicht anwesend.



Digitized by Google

Säure gar nicht von der Amid-, sondern von der Imidgruppe des Guanidins addiert wird.[1]) In den Ionen

ist keine Möglichkeit für Stereomerieerscheinungen vorhanden, gleichgültig wo man die positive Ladung lokalisiert und wie man die Valenzen im Ion verteilt.

Dagegen lassen die Überlegungen des vorigen Kapitels häufiges Auftreten von *Dimorphie* bei Guanidoniumpikraten erwarten. Es war daher zu prüfen, ob den Beobachtungen von Gulewitsch und v. Cordier dimorphe Modifikationen zugrunde lagen. Die Untersuchung des v. Cordierschen „isomeren" Guanidoniumpikrats konnte noch nicht in Angriff genommen werden, da wir es vorerst nach den dürftigen Angaben über seine Darstellung noch nicht erhalten konnten. Dagegen war es leicht, die verschiedenen Formen des Methyl-guanidinsalzes darzustellen.

Wenn man das Pikrat des Methylguanidins in beliebiger Modifikation aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, so erhält man wohl ausgebildete *orangefarbene Krystalle*, welche wir die *„β-Form"* nennen. Läßt man langsam aus Wasser krystallisieren, so erhält man neben der β-Form hauptsächlich *gelbe Krystalle*, welche wir als *„γ-Form"* bezeichnen. *Diese beiden Formen stehen zueinander im Verhältnisse der Monotropie.* Diese Tatsache wird nur dadurch etwas verschleiert, daß die *Umwandlungsgeschwindigkeit* der metastabilen, löslicheren β-Form in die stabile, weniger lösliche γ-Form *klein* ist. In trockenem Zustande sind die metastabilen orangefarbenen β-Krystalle anscheinend vollkommen haltbar und erst Erhitzen auf höhere Temperatur (etwa 150°) beschleunigt die Bildung der stabilen γ-Form. Beim Schütteln mit einem Lösungsmittel und Keimen von γ erfolgt die Umwandlung $\beta \rightarrow \gamma$ in einigen Stunden. Infolge dieser langsamen Stabilisierung ist es hier besonders leicht, die metastabile, orangefarbene β-Form durch Krystallisation zu erhalten, und man sieht auch sehr häufig, daß β- und

[1]) II. Mitteilung, S. 155.

Digitized by Google

$\gamma$-Krystalle unter der gleichen Mutterlauge friedlich nebeneinander weilen. — Der Umwandlungspunkt $\gamma \rightarrow \beta$ muß über dem Schmelzpunkt (201,5°) liegen.

Wir haben beobachtet, daß man eine ganz einheitliche *gelbe* Krystallisation erhält, wenn man irgendeine Form des Methyl-guanidoniumpikrats aus wäßriger Pikrinsäurelösung umkrystallisiert; die auf diesem Wege dargestellten Krystalle sollen „*α-Form*“ genannt werden. Sie zeigen gleiche Farbe, gleiche Löslichkeit, gleichen Schmelzpunkt wie die $\gamma$-Form, die Mischprobe ergibt keine Depression. Wir haben daher die $\alpha$-Form für identisch gehalten mit der $\gamma$-Form. Nun hat aber die krystallographische Untersuchung, über welche Herr Chudoba gesondert berichtet, gezeigt, daß die $\alpha$- und die $\gamma$-Krystalle verschiedene Begrenzung und verschiedenes optisches Verhalten aufweisen. Da die $\gamma$-Krystalle anscheinend stets aus einer Umwandlung von $\beta$-Krystallen hervorgehen und dabei die Tracht der $\beta$-Krystalle bewahren, scheint *die γ-Form eine Pseudomorphose der α-Form nach der β-Form zu sein.* Eine direkte Verwandlung von $\alpha$-Krystallen in $\gamma$-Krystalle oder umgekehrt konnte niemals beobachtet werden.

Die „eigelben“ Krystalle von Gulewitsch entsprechen der $\alpha$-Form, die „orangefarbenen“ der $\beta$-Form.

Es sei noch bemerkt, daß wir uns natürlich von der gleichen elementaren Zusammensetzung der drei Krystallformen und von der gleichen Molekulargröße der $\alpha$- und $\beta$-Form überzeugt haben. Wir haben auch besonders festgestellt, daß die $\alpha$-Form, welche man ja aus einer Lösung überschüssiger Pikrinsäure erhält, nicht etwa das Dipikrat des Methylguanidins ist; ein solches ließ sich auch nach der Methode von Dimroth und Bamberger[1]) hier nicht darstellen.

### *4. Die angebliche Isomerie der Trimethyl-triäthyl-guanidoniumpikrate.*

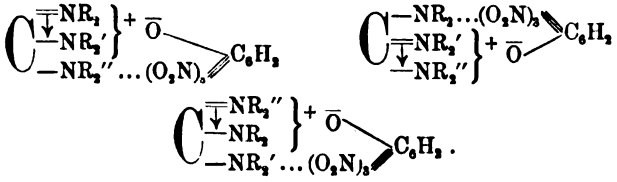
Es wurde oben gezeigt, daß man sich die Krystalle von Guanidoniumpikraten entweder aus ihren Ionen $Gu^+$ und $^-OC_6H_2(NO_2)_3$ oder aus den Zwitterionen $^+Gu\ldots(O_2N)_3C_6H_2O^-$ aufgebaut denken kann. Diese Aufbau-

[1]) A. a. O.

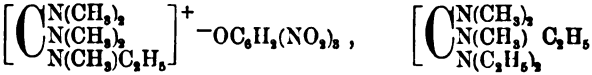
Digitized by Google

möglichkeiten können die Existenz von Isomeren im krystallisierten Zustand, Polymorphie, bewirken.

In der III. Mitteilung[1]) wurde noch auf eine andere Isomeriemöglichkeit hingewiesen, die bei verschiedener Substitution der Amidogruppen gegeben ist, wenn man die Oszillationsformel der Guanidoniumionen zugrunde legt. Dann kann nämlich die Nebenvalenzbindung von verschiedenen Amidogruppen ausgehen, so daß bei Verschiedenheit zweier solcher Gruppen zwei, bei Verschiedenheit dreier derartiger Gruppen drei „valenzisomere" Pikrate denkbar sind:

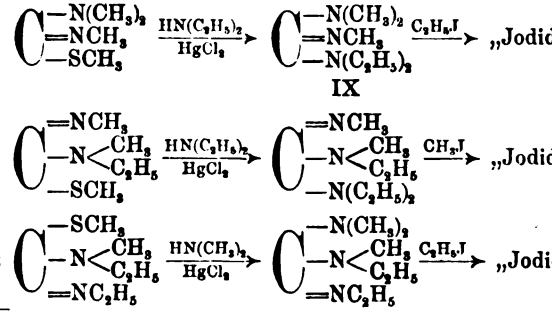


Beim *Pentamethyl-äthyl-guanidoniumpikrat* (VII) hatten wir kein Anzeichen einer derartigen Isomerie angetroffen.



VII VIII

Dagegen waren wir beim *Pikrat des N,N,N'-Trimethyl-N',N'',N''-triäthyl-guanidoniums* einer Erscheinung begegnet, die nach unserer damaligen Ansicht vielleicht auf die Existenz solcher Isomerer hinwies. Das zugehörige Jodid (VIII) hatten wir auf den nachstehend skizzierten drei verschiedenen Wegen erhalten und jeweils mittels Thallopikrat



[1]) S. 64.

Digitized by Google

ins Pikrat verwandelt. Während die zahlreichen anderen Pikrate, welche wir nach prinzipiell gleichen Methoden dargestellt hatten, schon als Rohprodukte gut krystallisierten und sich als einheitlich erwiesen, erhielten wir hier in allen drei Fällen ölige Rohpikrate, die uneinheitlich waren und erst nach mühevollen Versuchen einen krystallisierten (identischen) Anteil ergaben. Das Trijodid aus dem „Jodid I" war einheitlich, dagegen waren die Chloroplatinate aus allen drei Jodiden wieder uneinheitlich und lieferten erst nach mehrfachem Umkrystallisieren ein sauberes Produkt.

Die angekündigte weitere Untersuchung erforderte größere Materialmengen, deren Bereitung zeitraubend war.

Die Möglichkeit, daß hier Gemische valenzisomerer Pikrate und Chloroplatinate[1]) vorliegen, wurde alsbald ausgeschlossen. Die unreinen Salze waren durch Umkrystallisieren in einheitliche Produkte übergeführt worden und diese blieben beim Umlösen einheitlich. Eine etwaige Isomerie hätte also *auch in Lösung* bestehen müssen. Nun haben wir aber oben gezeigt, daß die Nebenvalenzbindungen zwischen Guanidoniumion und Pikration sehr locker sind, wie in anderen Molekülverbindungen auch, und in Lösung weitgehend dissoziieren. Demnach hätte sich in Lösung immer ein Gleichgewicht der Isomeren einstellen müssen. Es wäre also nicht zu verstehen, warum anfangs aus der Lösung ein Gemisch Isomerer, aus der Lösung eines einmal rein erhaltenen „Isomeren" aber immer wieder dieses erhalten wird.

Der naheliegende Gedanke, daß ein unreines Ausgangsmaterial vorlag, war von uns verworfen worden: denn wir hatten auf drei verschiedenen Wegen aus drei verschiedenen Guanidinen mit scharfem Siedepunkt und scharfen Analysenwerten jedesmal die unerquicklichen Pikratgemische erhalten. Wir hatten weiter die Möglichkeit einer „Umamidierung" bei der Darstellung der peralkylierten Guanidine ausgeschlossen, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird. Trotzdem hat eine peinliche Nachprüfung ergeben, daß zur

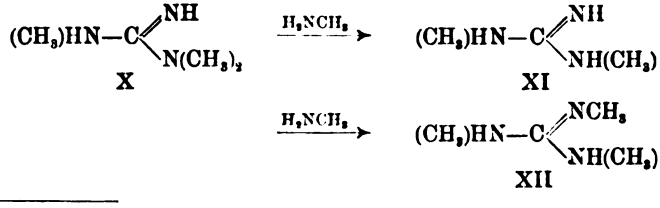
[1]) Versuch einer Formulierung auf S. 67, Fußnote 1, in der III. Mitteilung.

Digitized by Google

Synthese des „Jodids I“ ein verunreinigtes Ausgangsmaterial verwendet worden war. Das nach unserem Verfahren dargestellte N,N,N'-Trimethyl-N'',N''-diäthyl-guanidin (IX) zeigte zwar wieder scharfen Siedepunkt und richtige elementare Zusammensetzung; aber bei quantitativer Überführung ins Pikrat erhielten wir ein unscharf schmelzendes Produkt. Das Pikrat wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren von der unbekannten Verunreinigung befreit, dann wurde daraus das Guanidin (IX) regeneriert, das wir mit Jodäthan ins „Jodid I“ überführten. Dieses gab nunmehr ein Rohpikrat, das gleich krystallisierte und einen leidlichen Schmelzpunkt zeigte; ebenso lag der Schmelzpunkt des rohen Chloroplatinats wesentlich höher als früher. Es ist daher anzunehmen, daß die früher dargestellten Pikrate und Chloroplatinate *dieser Reihe* Beimengungen enthielten, welche von einer unbekannten Verunreinigung der als Ausgangsmaterial benutzten Pentaalkylguanidine herrührten.

## III. Über die Möglichkeit einer Umamidierung von Pentaalkylguanidinen.

Läßt man Amine auf Guanidine einwirken, so können Amidogruppen des Guanidins durch andere ersetzt werden, es kann „*Umamidierung*“ eintreten. Solche Verdrängungen eines Aminrestes durch einen anderen sind bei alphatischen Guanidinen von M. Schenck[1]) beobachtet worden. Z. B. gibt das *as. Trimethyl-guanidin* (X) bei Einwirkung von Methylamin zunächst *s. Dimethyl-guanidin* (XI), schließlich *s. Trimethyl-guanidin* (XII)[2]):



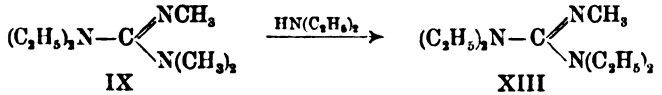

X XI XII

[1]) H. 77, 376, 388 (1912); 141, 134 (1924); 150, 121 (1925); vgl. ferner R. Klingner, H. 155, 206 (1926), wo auch eine Literaturübersicht zu finden ist.

[2]) M. Schenck u. H. Kirchhof, H. 153, 152 (1926).

Digitized by Google

Bei der Darstellung peralkylierter Guanidine nach dem Verfahren von Lecher und Graf[1]) werden Tetraalkyl-pseudothioharnstoffe mit sekundären Aminen im Überschuß erhitzt. Wenn bei dieser Synthese die Amidogruppe des Pseudothioharnstoffs verschieden ist von dem Rest des sekundären Amins, muß man an die Gefahr einer Umamidierung denken. So scheint z. B. bei der Synthese des *N,N,N'-Trimethyl-N'',N''-diäthyl-guanidins* (IX), welche auf S. 148 skizziert ist, eine Umamidierung zum *N,N-N'',N''-Tetraäthyl-N'-methyl-guanidin* (XIII) möglich:



IX XIII

Es mußte deshalb untersucht werden, ob auch *aliphatische peralkylierte Guanidine* unter den Bedingungen unserer Darstellungsmethode *durch aliphatische sekundäre Amine umamidiert* werden. Das Experiment hat diese Frage erfreulicherweise *verneint*: Bei 100° wurde weder Pentamethyl-guanidin durch Diäthylamin noch Pentaäthyl-guanidin durch Dimethylamin verändert. Unsere Methode ist daher auch zur Darstellung von solchen aliphatischen peralkylierten Guanidinen brauchbar, deren Amidogruppen verschiedene Substituenten aufweisen.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Höchster Werk der *I. G. Farbenindustrie A.-G.* für die Überlassung von größeren Mengen Mono- und Di-methyl-aminsalz.

## Experimenteller Teil.

### Peräthyliertes Guanidin (Gnädinger).

*N,N,N'-Triäthyl-S-methyl-pseudothioharnstoff* (I). — Zur Darstellung des N,N,N'-Triäthyl-thioharnstoffs[2]) wurden Lösungen von 20 g Äthylsenföl und 17 g Diäthyl-amin in

[1]) I. Mitteilung.

[2]) M. Grodzki, B. 14, 2754 (1881). — Kurnakow, J. pr. (2) 50, 500 (1894).

Digitized by Google

je 50 ccm Benzol unter Kühlung gemischt; die Mischung wurde 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Das nach dem Abdestillieren des Benzols verbliebene ölige Reaktionsprodukt wurde nach der Vorschrift von Lecher und Graf[1]) methyliert. Wir erhielten so 36 g des Pseudothioharnstoffs, einer farblosen Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; $Siedep._{12} = 85^0$ (korr.).

0,2231 g Subst.: 0,4500 g $CO_2$, 0,2088 g $H_2O$. — 0,2850 g Subst.: 40,4 ccm trockn. N (22°, 735 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{18}N_2S$ (174,23) | Ber. | C 55,10 | H 10,41 | N 16,08 |
| | Gef. | „ 55,01 | „ 10,47 | „ 15,86. |

*Pentaäthyl-guanidin* (II). — Die Darstellung erfolgte aus dem eben beschriebenen N,N,N'-Triäthyl-S-methyl-pseudothioharnstoff und Diäthyl-amin nach der von Lecher und Graf[2]) ausgearbeiteten Methode zur Herstellung von Pentaalkyl-guanidinen. Bei einem Ansatz von 23 g Pseudothioharnstoff, 36 g Amin und 36 g Quecksilberchlorid wurde eine Ausbeute von gegen 60 Proc. der berechneten Menge zweimal destillierten Guanidins erhalten. Farblose Flüssigkeit vom $Siedep._{13} = 93—94^0$ (korr.)

0,1347 g Subst.: 0,3258 g $CO_2$, 0,1490 g $H_2O$. — 0,2018 g Subst.: 37,4 ccm trockn. N (21°, 738 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{25}N_3$ (199,22) | Ber. | C 66,26 | H 12,65 | N 21,09 |
| | Gef. | „ 65,98 | „ 12,38 | „ 20,90. |

*Hexaäthyl-guanidonium-jodid* (III). — Pentaäthyl-guanidin reagiert ziemlich lebhaft mit Äthyljodid, so daß beim Mischen der unverdünnten Stoffe zunächst gekühlt werden muß. Aus einer Mischung des Guanidins mit etwas mehr als der berechneten Menge Jod-äthan scheidet sich bei zweitägigem Stehen im Dunkeln das Salz quantitativ ab. Es wird zur Reinigung aus Essigester umkrystallisiert. Farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1535 g Subst.: 0,2458 g $CO_2$, 0,1204 g $H_2O$. — 0,1648 g Subst.: 17,2 ccm trockn. N (23°, 737 mm). — 0,1479 g Subst.: 0,0982 g AgJ.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{30}N_3J$ (355,26) | Ber. | C 43,93 | H 8,51 | N 11,83 | J 35,73 |
| | Gef. | „ 43,67 | „ 8,78 | „ 11,67 | „ 35,89. |

[1]) A. **445**, 68 (1925).

[2]) B. **56**, 1328 (1923). — A. **445**, 69 (1925).

Digitized by Google

*Hexaäthyl-guanidoniumpikrat* (IV). — 1 Teil Jodid wurde in einem Gemisch von 50 Teilen Wasser und 50 Teilen Alkohol gelöst und 12 Stunden mit etwas weniger als berechnet Thallopikrat geschüttelt. Das Filtrat vom Thallojodid wurde im Vakuum eingedampft. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisiert. *Gelbe* Krystalle, Schmelzpunkt 90,5—92°, leicht löslich in Alkohol. Das Hexamethylguanidonium-pikrat krystallisiert in *orange*farbenen Krystallen. Äquimolekulare Lösungen der beiden Stoffe zeigen aber gleiche gelbe Farbe.

0,1517 g Subst.: 0,2794 g $CO_2$, 0,0994 g $H_2O$. — 0,1656 g Subst.: 27,0 ccm trockn. N (18°, 730 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{13}H_{30}N_3.C_6H_3O_7N_3$ (456,31) | Ber. | C 49,97 | H 7,07 | N 18,42 |
| | Gef. | „ 50,23 | „ 7,38 | „ 18,37. |

## Molekülverbindungen von Thiuronium- und Guanidoniumpikraten.

*Pentamethyl-thiuroniumpikrat* + *Natriumpikrat* (VI) (Gnädinger). — Die Verbindung wird aus den Komponenten in Alkohol leicht erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle, die bei 175,5—177,5° (korr.) schmelzen und bei etwas höherer Temperatur verpuffen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aceton.

Da die Verbindung beim Erhitzen mit Bichromat, auch nach Beimengung von Sand, heftig explodiert, wurde von einer C- und H-Bestimmung Abstand genommen.

0,1579 g Subst.: 25,7 ccm trockn. N (24°, 738 mm). — 0,2050 g Subst.: 0,0239 g $Na_2SO_4$.

$C_6H_{15}N_2S.C_6H_3O_7N_3 + C_6H_3O_7N_3Na$ (626,28)

| | | |
|---|---|---|
| Ber. | N 17,89 | Na 3,67 |
| Gef. | „ 18,17 | „ 3,78. |

*Hexaäthyl-guanidoniumpikrat* + *Natriumpikrat* (V) (Gnädinger). — Auch diese Molekülverbindung wurde aus der alkoholischen Lösung der Komponenten erhalten und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 164—166° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton.

0,1523 g Subst.: 0,2378 g $CO_2$, 0,0658 g $H_2O$. — 0,1651 g Subst.: 25,3 ccm trockn. N (15°, 734 mm). — 0,1994 g Subst.: 0,0194 g $Na_2SO_4$.

Digitized by Google

$C_{18}H_{30}N_8 . C_6H_2O_7N_3 + C_6H_3O_7N_3Na$ (707,34)

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ber. | C 42,41 | H 4,84 | N 17,82 | Na 3,25 |
| Gef. | „ 42,61 | „ 4,84 | „ 17,54 | „ 3,15. |

*Hexamethyl-guanidonium-2,4,6-trinitro-1,3-kresolat* (Gnädinger).

Zunächst wurde das *Thalliumsalz des Trinitro-m-kresols* dargestellt: Eine wäßrige Lösung von Thallosulfat wurde in der Hitze mit der berechneten Menge Barytwasser umgesetzt. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde mit einer heißen wäßrigen Lösung der berechneten Menge Tinitro-m-kresol versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das Thallosalz in feinen dunkelgelben Nadeln aus. Die Verbindung verpufft beim Erhitzen.

0,1845 g Subst.: 0,1040 g $Tl_2SO_4$.

$C_7H_4O_7N_3Tl$ (446,46) Ber. Tl 45,78 Gef. Tl 45,66.

Eine Lösung von 4,5 g Hexamethyl-guanidoniumjodid in 400 ccm Wasser wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge dieses Thallosalzes etwa 8 Stunden geschüttelt. Das Filtrat vom Thalliumjodür wurde unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand aus 60° warmem Wasser umkrystallisiert. Gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 100—102° (korr.)

0,1558 g Subst.: 0,2480 g $CO_2$, 0,0842 g $H_2O$. — 0,1672 g Subst.: 31,6 ccm trockn. N (14°, 728 mm).

$C_7H_{18}N_3 . C_7H_4O_7N_3$ (386,23)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 43,50 | H 5,74 | N 21,76 |
| Gef. | „ 43,41 | „ 6,05 | „ 21,53. |

Es wurde vergeblich unter verschiedenen Bedingungen versucht, eine Molekülverbindung dieses Hexamethyl-guanidonium-trinitrokresolates mit Pikrinsäure zu erhalten. Die Molekülverbindung mit Trinitro-m-kresol ist leicht erhältlich, wurde aber nicht näher untersucht.

## Versuche zur Darstellung und zum Nachweis einer Molekülverbindung: Hexamethyl-guanidoniumpikrat + Hexaäthyl-guanidoniumpikrat (Graf).

O. Dimroth und C. Bamberger[1]) haben Verfahren angegeben, nach welchen man Molekülverbindungen aus zwei Komponenten erhalten *muß*, wofern jene überhaupt stabil sind, also eine Stabilitätskonstante $G > 1$ haben. Wir benutzten die Methode, welche von den genannten Autoren die „allgemeine" genannt wurde.[2]) 100 ccm einer

[1]) A. 438, 67 (1924). [2]) B. b) auf S. 79 a. a. O.

Digitized by Google

bei 18° gesättigten Lösung der Hexaäthylverbindung in Essigester wurden eingedampft und hinterließen 1,6302 g; diese Menge wurde in 100 ccm einer bei 18° gesättigten Lösung des Hexamethyl-guanidoniumpikrates in Essigester gelöst. Da bei 18° nichts auskrystallisierte, wurde ein äquimolekulares Gemisch der beiden Salze in Portionen eingetragen. Dabei konnte alsbald die Beobachtung gemacht werden, daß die beiden homologen Pikrate ihre Löslichkeit gegenseitig ungeheuer erhöhen. Um Substanz zu sparen, wurde daher nur der 10. Teil obiger Mischung benutzt. Trotzdem mußten 2,3 g des äquimolekularen Salzgemisches (auf die ganze Menge umgerechnet also 23 g!) zugesetzt werden, bis bei 18° Krystallabscheidung erfolgte. Schon mit unbewaffnetem Auge ließ sich erkennen, daß ein Gemisch gelber und orangefarbener Krystalle vorlag. Einige größere Exemplare ließen sich mit der Pinzette auslesen und zeigten annähernd die Schmelzpunkte des Hexaäthyl-, bzw. Hexamethyl-guanidoniumpikrates.

Dieses Resultat würde nur dann die Nichtexistenz einer Molekülverbindung erweisen, wenn die Dimrothsche Ableitung für Fälle derartig starker Löslichkeitsbeeinflussung noch Gültigkeit hätte. Wir haben deshalb auch noch das *Auftau-Schmelzdiagramm* nach A. Stock[1]) und H. Rheinboldt[2]) aufgenommen; vgl. Fig. 4.

Wir stellten die Gemische von Hexamethyl- und Hexaäthyl-guanidoniumpikrat her, indem wir die genau abgewogenen Substanzen in einem Reagierglase auf dem Wasserbade verschmolzen und die Schmelze nach dem Erstarren pulverten.

| Gew.-Proc. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hexamethyl-guanidoniumpikrat: | 0 | 17 | 32 | 38 | 45 | 51 | 61 | 76 | 100% |
| Auftaupunkt . . . . . : | 88 | 75 | 73 | 70 | 70 | 68 | 67 | 67 | 117 |
| Schmelzpunkt . . . . . : | 90 | 87 | 79 | 78 | 81 | 79 | 85 | 98 | 120 |

Ein äquimolekulares Gemisch der beiden Pikrate enthält 45 Proc. an Hexamethylverbindung. Bei dieser Zusammensetzung zeigt die Schmelzpunktskurve zwar eine schwache Erhebung, doch bleibt der Auftaupunkt 11° unter dem Schmelzpunkt.

[1]) a. a. O. [2]) a. a. O.

Digitized by Google

Die Hexaalkyl-guanidoniumpikrate erleiden beim Schmelzen eine geringfügige Zersetzung; ihre wiedererstarrten Schmelzen zeigen meist einen 1—2° tieferen Schmelzpunkt. Hierauf führen wir Abweichungen der beiden Kurven zurück.

### Versuche über den Zustand der Hexaalkyl-guanidoniumpikrate in wäßriger Lösung (Gnädinger).

1. *Leitfähigkeit.* — Hexamethyl-guanidoniumpikrat zeigt bei 25° und $v = 100$ eine molekulare Leitfähigkeit $\mu = 65{,}4$. Bei der gleichen Temperatur und molaren Konzentration ist für Natriumpikrat nach Gorke[1]) $\mu = 76{,}2$.

2. *Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.*

| Solvens in g (Wasser) | Substanz in g | Erniedrigung | 1 Mol Substanz in $v$ Litern | Gefundenes Molekulargewicht |
|---|---|---|---|---|
| 15,657 | 0,0730 | 0,045 | 79,8 | 193 |
| 15,163 | 0,1320 | 0,079 | 42,3 | 205 |
| 15,657 | 0,1430 | 0,081 | 40,8 | 210 |
| 15,657 | 0,2130 | 0,127 | 27,4 | 199 |
| | | Berechnetes Molekulargewicht | | 372 |
| | | | | $^1/_2$ 186 |

### Methyl-guanidonium-pikrat (Bolz).

*Darstellung des Rohpikrates.*[2]) — Methyl-guanidoniumsalz wurde aus S-Alkyl-thiuroniumsalz und Methylamin mit geringen Modifikationen nach bekannten Verfahren[3]) dargestellt. Wir erhitzen z. B. 22 g S-

[1]) Ph. Ch. **61**, 501 (1908).

[2]) Das von E. A. Werner u. J. Bell, Soc. **121**, 1793 (1922) durch Erhitzen von Dicyandiamid und Methylammoniumchlorid erhaltene Produkt ist wohl ein Gemisch und nicht reines Methyl-guanidoniumchlorid. Das daraus erhaltene *unschmelzbare* Pikrat kann nicht Methylguanidoniumpikrat sein, worauf kürzlich R. Kapeller, B. **59**, 1652 (1926) und M. Schenck u. H. Kirchhof, H. **155**, 308 (1926) hinwiesen. Auch der Schmelzpunkt des erhaltenen Chloroplatinats (175°) stimmt nicht mit dem des betreffenden Methylguanidoniumsalzes (194 bis 195°), M. Schenck u. H. Kirchhof, H. **153**, 158 (1926).

[3]) H. L. Wheeler u. G. S. Jamieson, Biol. Chem. **4**, 111 (1908). — M. Schenck, H. **77**, 334 (1912). — Ross Phillips u. H. T. Clarke, Am. Soc. **45**, 1755 (1923).

Digitized by Google

Methyl-thiuroniumjodid mit 16 ccm einer 40-proc. wäßrigen Methylaminlösung im Einschlußrohr 5 Stunden auf 100°. Dann dampften wir unter vermindertem Druck ein und versetzten den Rückstand mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Pikrinsäure. — Bei einem anderen Versuch benutzten wir das methylschwefelsaure Salz des S-Methylpseudothioharnstoffs: 16 g Thioharnstoff wurden in 250 ccm Methanol gelöst, diese Lösung wurde mit 27 g Dimethylsulfat versetzt, 3 Stunden gekocht, dann eingedampft. Der Rückstand wurde in 60 ccm 25-proc. wäßriger Methylaminlösung aufgelöst und in 2 Bombenröhren 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand wieder mit gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt. — Ausbeute an Rohpikrat in beiden Fällen rund die Hälfte der berechneten.

*Darstellung und Eigenschaften der α-Form.* — Die α-Form erhält man regelmäßig, wenn man das Rohpikrat (oder die β- oder die γ-Form) aus wäßriger Pikrinsäurelösung umkrystallisiert. Z. B. wurden 3 g Rohpikrat aus einer Lösung von 3,6 g Pikrinsäure in 300 ccm Wasser umkrystallisiert. Die Krystallisation erfolgte zwischen 48° und 40°.

Die α-Form ist in größerer Masse eigelb, die einzelnen dünnen Krystalle sind in der Durchsicht unter dem Mikroskop grünlichgelb gefärbt. Die krystallographische Beschreibung gibt unten Herr Chudoba.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen trat bei 190° Schwinden, bei 199° Sintern, zwischen 200,5° und 201,5° (korr.) Schmelzen zu tief orangefarbener Flüssigkeit (anscheinend unzersetzt) ein.

In 100 ccm einer bei 19,5° gesättigten absolut-alkoholischen Lösung sind 0,53 g gelöst. In den meisten organischen Solvenzien unlöslich, etwas löslich in Nitrobenzol. Wird bei Belichtung dunkler gefärbt und zersetzt.

0,1520 g Subst.: 0,1774 g $CO_2$, 0,0474 g $H_2O$. — 0,1478 g Subst.: 35,9 ccm trockn. N (16°, 737 mm). — 0,1475 g Subst.: 36,2 ccm trockn. N (18°, 742 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_3H_7N_3 + C_6H_3O_7N_3$ (302,13) | | | |
| Ber. | C 31,77 | H 3,34 | N 27,82 |
| Gef. | „ 31,83 | „ 3,49 | „ 27,82, 28,11 |
| (Für $C_3H_7N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$ | | Ber. | „ 23,73. |

In 20,73 g Phenol 0,0608 g Subst.: 0,084°. — 0,1236 g Subst.: 0,170° Gefrierpunktserniedrigung. — M ber. 302; gef. 251, 253.

Digitized by Google

*Darstellung und Eigenschaften der β-Form.* — Die β-Form erscheint beim Umkrystallisieren des Rohpikrats aus Alkohol oder Wasser stets zuerst, da sie energiereicher als die γ-Form ist. Ihrer Reingewinnung ist der Umstand günstig, daß die Umwandlung in die stabile γ-Form unter der Lösung nur langsam, in trockenem Zustand überhaupt erst bei höherer Temperatur erfolgt. Zur Darstellung krystallisiert man z. B. 3,6 g Rohpikrat aus 120 ccm absolutem Alkohol um; die Krystallisation erfolgt zwischen 52° und 30°.

Weniger gut krystallisiert man aus Wasser um und kühlt rasch ab, wobei man — wie schon E. Fromm und R. Kapeller beobachteten[1]) — hauptsächlich β, daneben aber auch γ erhält. Bei langsamem Abkühlen der wäßrigen Lösung erhält man vorwiegend γ, da unter Wasser die Umwandlung der β-Form rascher erfolgt als unter Alkohol. Gulewitsch[2]) hatte beim Krystallisieren aus erkaltendem Wasser viel „eigelbe" neben wenig „orangefarbenen" Krystallen beobachtet.

Beim Verdunsten alkoholischer Lösungen krystallisiert neben der β-Form die γ-Form aus.

Die β-Modifikation ist *orangegelb* gefärbt. Auch in fein gepulvertem Zustande ist der Farbunterschied zwischen α und β stark, somit nicht auf verschiedene Korngröße zurückzuführen. Die krystallographische Beschreibung gibt unten Herr Chudoba. Der Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen, da beim Erhitzen im Capillarröhrchen zwischen 140° und 170° Übergang in die γ-Form erfolgt, wobei die orangefarbene Substanz hellgelb wird.

In 100 ccm einer bei 19,3° gesättigten absolut-alkoholischen Lösung waren 0,63 g, bei 19,6° gesättigt 0,62 g gelöst; größere Genauigkeit läßt sich wegen der beginnenden Umwandlung in die γ-Form nicht erreichen.

0,1482 g Subst.: 0,1732 g $CO_2$, 0,0474 g $H_2O$. — 0,1512 g Subst.: 36,4 ccm trockn. N (16°, 741 mm).

---

[1]) A. 442, 149 (1925). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

$C_2H_7N_5 + C_6H_3O_7N_3$ (302,13)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ber. | C 31,77 | H 3,34 | N 27,82 |
| Gef. | „ 31,87 | „ 3,58 | „ 27,72. |

In 15,51 g Phenol 0,0562 g Subst.: 0,112°; 0,1182 g Subst.: 0,230° Gefrierpunktserniedrigung. — M ber. 302, gef. 233, 239.

*Darstellung und Eigenschaften der γ-Form.* — Die γ-Form ist nur aus der β-Form durch Umwandlung erhältlich. Da sich diese Umwandlung auch unter einem Solvens nur langsam vollzieht, ist es nicht möglich, diese Form durch langsames Auskrystallisieren aus Alkohol oder Wasser unter Impfen *rein* zu erhalten; stets erscheint daneben noch die orangefarbene β-Modifikation.

Zur Darstellung schüttelt man β-Krystalle unter Wasser oder Alkohol auf der Maschine, eventuell unter Impfen mit γ-Keimen. In wenigen Stunden ist der Übergang in die γ-Form vollzogen, unter Wasser rascher als unter Alkohol. Diese Krystalle sind besser ausgebildet als solche, welche man durch Erhitzen der β-Form dargestellt hat. Sehr schöne Krystalle erhält man beim Verdunsten alkoholischer Lösungen bei Gegenwart von γ-Keimen, allerdings neben etwas β.

Die γ-Form hat die gleiche gelbe Farbe wie die α-Modifikation. Krystallographisches unten.

Erhitzt man die orangefarbene β-Form im Capillarrohr, so erfolgt zunächst Umwandlung in die γ-Form (vgl. o.). Diese begann bei 190° zu schwinden, bei 196° zu sintern und schmolz 198—200,5° (unkorr.) anscheinend unzersetzt zu einer tief orangefarbigen Schmelze. Die parallel ausgeführte Schmelzpunktsbestimmung der α-Form ergab Schwinden ab 190°, Sintern ab 197°, Schmelzen 199—200,5° (unkorr.). Mischprobe von α und β (→ γ) zeigte Schwinden ab 190°, Sintern ab 193°, Schmelzen 197—200° (unkorr.), während eine wiederum parallel ausgeführte Schmelzpunktsbestimmung der α-Modifikation Schwinden ab 190°, Sintern ab 195°, Schmelzen 199—200° (unkorr.) ergab.

An der Identität von α und γ ist demnach nicht zu zweifeln.

In 100 ccm einer gesättigten absolut-alkoholischen Lösung sind bei 19° 0,51 g, bei 19,4° 0,52 g gelöst. Die Löslichkeit der α-Form betrug bei 19,5° 0,53 g, ist also gleich groß. Dagegen ist die metastabile β-Form leichter löslich (vgl. o.).



Digitized by Google

Die elementare Zusammensetzung der $\gamma$-Form ergibt sich daraus, daß die $\beta$-Form bei der Überführung in die $\gamma$-Modifikation durch 5 stündiges Erhitzen im Anisolbad ihr Gewicht nicht ändert.

*Überführung* $\alpha \rightarrow \beta$. — Die $\alpha$-Form ist die stabilere, wie die Löslichkeiten zeigen. Der Umwandlungspunkt in die $\beta$-Form muß über dem Schmelzpunkt liegen, da *Erhitzen* die $\alpha$-Modifikation nicht verändert. $\alpha$ wurde einmal fünf Stunden auf 154°, ein andermal 5 Stunden auf 184° ohne Umwandlung erhitzt.

*Mehrtägiges Schütteln* der $\alpha$-Form *unter Alkohol oder Wasser* bei Gegenwart von Keimen der $\beta$-Form verändert die $\alpha$-Modifikation selbstverständlich nicht.

Eine Überführung der $\alpha$- in die $\beta$-Form ist daher nur über die Lösung möglich. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol (weniger gut aus Wasser) erhält man zuerst die metastabile $\beta$-Modifikation. Z. B. gaben 1,5 g $\alpha$ aus 50 ccm absolutem Alkohol 1,2 g $\beta$.

*Überführung* $\beta \rightarrow \alpha$. — Die $\beta$-Form stabilisiert sich stets zur $\gamma$-Form, so beim Erhitzen oder beim Schütteln unter Alkohol oder Wasser. Auch wenn man $\beta$-Krystalle unter Alkohol oder Wasser mit Keimen von $\alpha$ schüttelt, entsteht $\gamma$ und nicht $\alpha$. — Die Überführung in die $\alpha$-Form ist nur möglich durch Umkrystallisieren aus wäßriger Pikrinsäurelösung. Z. B. 1 g $\beta$ aus 100 ccm Wasser + 1,2 g Pikrinsäure $\rightarrow$ 0,8 g $\alpha$.

*Überführung* $\beta \rightarrow \gamma$. — Die orangefarbene $\beta$-Modifikation ist in krystallisiertem Zustande bei Raumtemperatur völlig haltbar, da die Umwandlungsgeschwindigkeit in die stabilere $\gamma$-Form zu gering ist. Erst bei höherer Temperatur erfolgt die Verwandlung genügend rasch: 2 stündiges Erhitzen auf 118° bewirkte noch keine Umwandlung, nach 2 stündigem Erhitzen auf 140° hatte sie erst begonnen, dagegen war sie nach 5 stündigem Erhitzen auf 154° (Anisolbad) beendet.

Man kann die Umwandlung $\beta \rightarrow \gamma$ auch beschleunigen, wenn man orangefarbene $\beta$-Krystalle und Keime von $\gamma$ unter einem Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohol auf der Maschine schüttelt; in einigen Stunden ist dann die

Digitized by Google

gelbe $\gamma$-Form gebildet. Z. B. 0,5 g $\beta$ + 40 ccm Wasser oder + 10 ccm absolutem Alkohol. Unter Wasser geht die Umwandlung rascher; Belichtung hat keinen Einfluß. — Beim Umkrystallisieren von $\beta$ aus Wasser und *langsamem* Krystallisieren erhält man vorwiegend $\gamma$-Krystalle neben wenig $\beta$.

*Überführung* $\gamma \rightarrow \beta$. — Die $\gamma$-Form ist bis zu ihrem Schmelzpunkt beständig; der Umwandlungspunkt in die $\beta$-Form muß also darüber liegen. Längeres Erhitzen auf 184° bewirkt keine Umwandlung. Da die $\gamma$-Form schwerer löslich und stabiler ist als die $\beta$-Form bleibt sie beim Schütteln unter Wasser oder Alkohol mit Keimen von $\beta$ natürlich unverändert.

Die Überführung gelingt leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei zuerst die metastabile orangefarbene Form erscheint; z. B. 1,5 g $\gamma$ aus 50 ccm Alkohol absolut $\rightarrow$ 1,2 g $\beta$. — Beim Umkrystallisieren aus Wasser erscheint auch hier bei rascher Abkühlung hauptsächlich $\beta$, bei langsamer hauptsächlich $\gamma$.

*Überführung* $\alpha \rightleftharpoons \gamma$. — Eine Verwandlung von $\alpha$- in $\gamma$-Krystalle oder umgekehrt konnte niemals beobachtet werden. Mehrtägiges Schütteln der einen Form unter Wasser oder Alkohol mit Keimen der anderen läßt die ursprüngliche Form unverändert. Man konnte daran denken, daß der Umwandlungspunkt in der Nähe der Raumtemperatur liegt. Aber auch 3 stündiges Verrühren der einen Form unter der gesättigten wäßrigen Lösung bei 55—60° mit Keimen der anderen bewirkte keine Veränderung. — Auch bleiben beide Krystallarten bis nahe an den Schmelzpunkt unverändert. Die Mischprobe zeigt keine Depression. Die Löslichkeit in Alkohol ist die gleiche.

Die $\gamma$-Krystalle kann man nur in die $\alpha$-Ausbildung überführen, indem man sie aus wäßriger Pikrinsäurelösung umkrystallisiert. Die $\alpha$-Form läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Wasser in die $\beta$-Form und diese durch Schütteln unter der Lösung oder durch Erhitzen in die $\gamma$-Form überführen. — Beim Umkrystallisieren von $\alpha$ aus Alkohol unter Impfen von $\gamma$ erhält man viel $\gamma$ neben wenig $\beta$.



Digitized by Google

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die $\alpha$- und die $\gamma$-Form identisch sind und die $\gamma$-Krystalle eine Pseudomorphose der $\alpha$-Modifikation nach der $\beta$-Modifikation darstellen.

*Versuch zur Darstellung eines Methylguanidonium-dipikrats.* — Es wurde wieder die „allgemeine" Methode von Dimroth und Bamberger angewendet: 100 ccm einer bei 25° gesättigten Lösung von Methyl-guanidoniumpikrat in absolutem Alkohol wurden eingedampft, der Rückstand wurde in 100 ccm einer bei 25° gesättigten Lösung von Pikrinsäure in absolutem Alkohol gelöst. Zu der Lösung wurde ein äquimolekulares Gemisch des Pikrats und der Pikrinsäure gegeben. Es schied sich keine einheitliche Substanz aus.

## N,N,N'-Trimethyl-N',N'',N''-Triäthyl-guanidoniumsalze (Bolz).

*N,N,N'-Trimethyl-N''-N''-diäthyl-guanidin* (IX). — Bei Wiederholung der Darstellung nach Lecher und Graf[1]) erhielten wir ebenfalls ein ganz scharf siedendes Präparat. Eine genau abgewogene Menge desselben wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure in genau äquivalenter Menge versetzt; ohne das größtenteils ausgeschiedene Pikrat abzufiltrieren, wurde unter vermindertem Druck eingedampft. Das so erhaltene *Pikrat* zeigt einen ganz unscharfen Schmelzpunkt etwa zwischen 90° und 120°, so daß offenbar das benutzte Guanidin trotz scharfen Siedepunkts und gut stimmender Analysen nicht ganz rein war. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war das Präparat annähernd rein (Schmelzp. 125 bis 127°, bei 118° Sintern), nach zweimaligem Umkrystallisieren analysenrein (Schmelzp. korr. 126—127°).

0,2012 g Subst.: 0,3209 g $CO_2$, 0,1054 g $H_2O$. — 0,1032 g Subst.: 20,1 ccm trockn. N (20°, 736 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_8H_{19}N_3$, $C_6H_3O_7N_3$ (386,23) | Ber. | C 43,50 | H 5,74 | N 21,76 |
| | Gef. | „ 43,50 | „ 5,86 | „ 21,98. |

Aus diesem reinen Pikrat wurde das Guanidin auf folgende Weise regeneriert: Das pikrinsaure Salz wurde in Nitrobenzol gelöst. Aus dieser Lösung ließ sich durch

[1]) A. **445**, 69, 70 (1925).

Digitized by Google

5 n-Salzsäure das Guanidin als Hydrochlorid ausschütteln. Die salzsaure Lösung wurde zur völligen Entfernung der Pikrinsäure noch zweimal mit Nitrobenzol ausgeschüttelt, dann unter vermindertem Druck eingedampft. Aus dem Hydrochlorid wurde das freie Guanidin in üblicher Weise isoliert. $Siedep._{14.5} = 75{,}2$ (korr.).

Der Weg vom Guanidin zum reinen Pikrat und zum reinen Guanidin zurück bringt großen Substanzverlust, nur weniger als die Hälfte wird wiedergewonnen.

*N,N,N'-Trimethyl-N',N'',N''-triäthyl-guanidoniumjodid* (VIII). — Darstellung aus dem N,N,N'-Trimethyl-N'',N''-diäthyl-guanidin + Äthyljodid wie früher[1]) beschrieben. Diesmal wurde aber von einem Guanidin ausgegangen, das in der eben besprochenen Weise über das Pikrat gereinigt war.

*N,N,N'-Trimethyl-N',N'',N''-triäthyl-guanidoniumpikrat.* — Dieses Jodid wurde in der früher[2]) beschriebenen Weise mit Thallopikrat ins Pikrat übergeführt. Das erhaltene Rohprodukt bildete wieder ein viskoses gelbes Öl. Während aber die früheren Präparate erst nach Impfen und Anreiben mit Eiswasser einen Teil (etwa die Hälfte) eines krystallisierten Produktes lieferten, krystallisierte diesmal das erhaltene Öl bereits *ohne* Impfen *vollständig*. Das Rohprodukt enthielt noch Spuren von Jodid und gab bei 33—38° eine trübe Schmelze. Nach Anreiben mit Eiswasser und Trocknen Schmelzp. 43—45°. Dieses Pikrat krystallisiert immer schlecht und ist schwer zu reinigen.

*N,N,N'-Trimethyl-N',N'',N''-triäthyl-guanidonium-chloroplatinat.* — Aus dem Jodid in der früher[3]) angegebenen Weise. Die Rohprodukte krystallisierten damals schlecht, schmolzen unscharf und viel zu tief (z. B. 85° Sintern, 106—154° Schmelzen). Das jetzt aus dem gereinigten Guanidin stammende Rohprodukt sinterte erst ab 150° und schmolz bei 167°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 175,5—178° (statt 186,5—188,5°).

## Umamidierungsversuche (Bolz).

1. 3,6 g reines Pentamethyl-guanidin (Siedep.$_{11.5}$ 53—54°) wurden in 20 g reinem Diäthylamin gelöst. Diese Mischung wurde 5 Stunden

[1]) Lecher u. Graf, a. a. O. S. 74, „I. Versuchsreihe".
[2]) a. a. O. S. 71, 75/76. [3]) a. a. O. S. 72, 76/77.

Digitized by Google

im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Das Diäthylamin wurde abdestilliert, der Rückstand in absolutem Äther gelöst, diese Lösung zuerst mit Kaliumcarbonat, dann mit Natriumdraht getrocknet. Durch Destillation wurden 3,3 g Pentamethyl-guanidin zurückgewonnen, das unter 11 mm Druck bei 52—54° (korr.) überging. Zur Identifizierung wurde noch ins bekannte[1]) Pikrat verwandelt (Mischprobe).

2. 4,5 g reines Pentaäthyl-guanidin wurden mit 10 ccm reinem flüssigem Dimethylamin in einem Einschmelzrohr unter Kühlung gemischt. Nach 5stündigem Erhitzen auf 100° wurde das Amin abdestilliert, der Rückstand in trockenem Äther gelöst, die Lösung zuerst mit Kaliumcarbonat, dann mit Natriumdraht getrocknet. Durch Destillation wurden 3,5 g Pentaäthyl-guanidin zurückgewonnen, die unter 11 mm bei 90—91,5° (korr.) übergingen. Zur Identifizierung wurde in das noch nicht beschriebene *Pikrat des Pentaäthyl-guanidins* verwandelt, das durch Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol (3 : 2) gereinigt wird; Schmelzp. 92,5—94° (korr.).

0,1562 g Subst: 0,2723 g $CO_2$, 0,0911 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{25}N_3.C_6H_3O_7N_3$ (428,27) | Ber. | C 47,63 | H 6,59 |
| | Gef. | „ 47,54 | „ 6,53. |

## Anhang. Krystallographische Notizen über die Methyl-guanidoniumpikrate; von Karl Chudoba.

Die voranstehende Untersuchung von H. Lecher und K. Bolz über die Methyl-guanidoniumpikrate haben es notwendig gemacht, die von Gulewitsch[2]) angegebenen krystallographischen Daten dieser Verbindung zu überprüfen.

Nach Gulewitsch existieren vom Methyl-guanidoniumpikrat zwei Modifikationen; eine eigelbe (Modifikation „$\alpha$" nach Lecher) und eine orangefarbene („$\beta$" nach Lecher). Die angeführten krystallographischen Daten decken sich zum Teil mit den weiter unten von mir gegebenen, doch hat es sich im Verlaufe der Untersuchungen Lechers gezeigt, daß eine morphologisch genauere Erfassung der Krystallformen und der zu beobachtenden optischen Verhältnisse notwendig wurde.

---

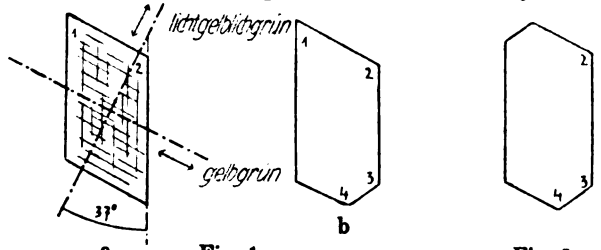
[1]) M. Schenck, H. 77, 388 (1912). — Lecher u. Graf, B. 56, 1329 (1923).

[2]) H. 47, 473 (1906).

Digitized by Google

Die Krystalle der „α" (*eigelben*) *Modifikation* haben tafeligen Habitus und sind entweder einfache Rhomben (Fig. 1a) oder sechsseitige Tafeln, die meistens nach einer Richtung gestreckt sind (Fig. 2).

Der charakteristische Kantenwinkel dieser Modifikation beträgt 53° (von Gulewitsch nicht angeführt). Er ist auch bei jenen häufigen




a b

Fig. 1. Fig. 2.

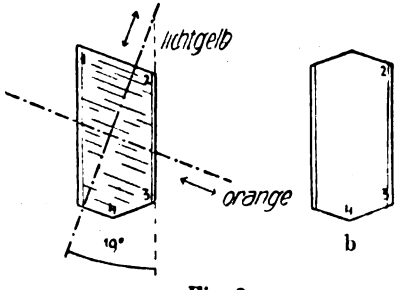
Winkel 1 = 53°
„ 2 = 127°
„ 3 = 112°
„ 4 = 121°

—·—·— = Auslöschungsrichtungen

←——→ = Schwingungsrichtung des Polarisators.

Formen zu finden, wo durch verschiedene Ausbildung der Krystallenden eine Hemimorphie der Krystalle vorgetäuscht wird (Fig. 1b). Die Kantenwinkel der sechsseitigen Tafeln sind aus der Fig. 2 selbst zu ersehen.

Eine charakteristische Spaltbarkeit, durch deutliche Spaltrisse an den meisten Krystallen im Mikroskop sichtbar, liegt unter 53° zur




a b

Fig. 3.

Winkel 1 = 71°
„ 2 = 110°
„ 3 = 102°
„ 4 = 148°

Haupterstreckungszone. Die auftretenden Rhombenkrystalle, durch den gleichen Winkel ausgezeichnet, sind zum Teil wahrscheinlich Spaltformen, ebenso die in Fig. 1b wiedergegebenen hemimorphen Formen. Parallel der Hauptzone zeigen die Krystalle manchmal Andeutungen einer Spaltbarkeit.

Die optische Untersuchung ist durch die Eigenfarbe der Krystalle erschwert. Die Auslöschungsrichtungen im Krystall liegen parallel

Digitized by Google

und senkrecht zu den Spaltrissen, also unter 37° und 53° zur Kantenrichtung der Hauptzone. Leider läßt sich der optische Charakter der Hauptzone nicht bestimmen. Auffällig und sehr charakteristisch ist der auftretende Pleochroismus. Der zur Hauptzone unter dem kleineren Winkel geneigten Auslöschungsrichtung entspricht lichtgelblichgrün, der zur senkrechten gelbgrün. Konoskopisch läßt sich durch den senkrechten Austritt einer Mittellinie auf der Tafelfläche die Zugehörigkeit zu den optisch zweiachsigen Krystallen zeigen, wobei die Frage + oder − offen bleibt.

Die krystallographischen und vornehmlich die optischen Eigenschaften der untersuchten Krystalle der „α"-Modifikation des Methylguanidoniumpikrats sind die *monokliner* Krystalle.

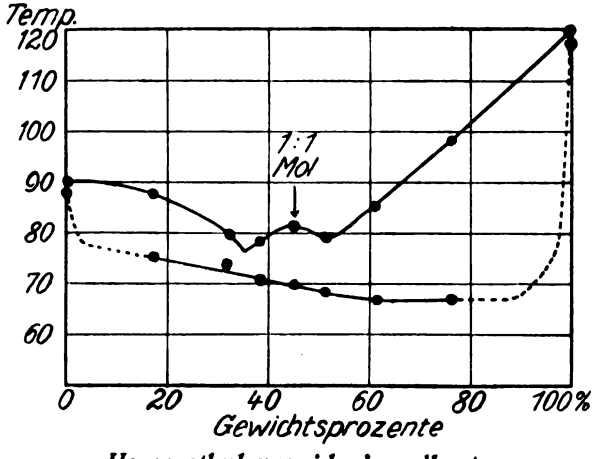



Fig. 4.

Die Dicke der Krystalle betrug im Durchschnitt 60—70 μ.

Bei der „β" (*orangegelben*) *Modifikation* gibt es zwei charakteristische Krystallformen (Fig. 3a und b). Die rhombenähnlichen Krystalle sind aber den sechsseitigen Tafeln weit im Übergewicht und stets deutlich nach einer Zone gestreckt, so daß diese Krystalle einen mehr stengeligen Typus zeigen. In der Hauptzone sind die Tafeln durch Prismen abgestumpft (vgl. Fig. 3). Der charakteristische Winkel dieser Modifikation beträgt 71°, unter welchem Winkel auch eine gute Spaltbarkeit zu der Hauptzone erkennbar ist. Die Spaltbarkeit parallel der Hauptzone, wie sie bei der „α"-Modifikation ziemlich häufig beobachtbar ist, fehlt.

Die Auslöschungsrichtungen bei den orangenen Krystallen liegen wiederum parallel und senkrecht zu den Spaltrissen, also unter 19° und 71°, zu den Kanten der Hauptzone. Die Lage der optischen Konstanten der „β"-Krystalle ist also gegenüber jenen der „α"-Krystalle

Digitized by Google

um 18° der Kantenrichtung der Hauptzone näher. Der Pleochroismus mit Lichtgelb parallel der Auslöschungsrichtung der Hauptzone und Orange senkrecht dazu ist deutlich. Die mikroskopische Untersuchung gibt das gleiche Resultat wie bei den eigelben Krystallen: Optische Zweiachsigkeit, großen Achsenwinkel, unbestimmbaren Charakter.

Erwähnenswert ist das Auftreten von Zwillingen bei dieser Modifikation mit einem einspringenden Winkel von 144°. Die Zwillingsebene liegt parallel den Spaltrissen.

Die Dicke der Krystalle der „$\beta$"-Modifikation beträgt meistens das 4—5fache der „$\alpha$"-Modifikation. Den Farbenunterschied der beiden Modifikationen in der Dicke zu suchen ist unmöglich, denn auch ganz dünne Tafeln in der Dicke der eigelben Krystalle zeigten deutlichen Orangefarbton.

Im Verlaufe der experimentellen Untersuchungen Lechers wurden nun eigelbe Krystalle untersucht, die einerseits durch Erhitzen, andererseits durch 20stündiges Schütteln mit Alkohol aus der orangenen („$\beta$")-Modifikation erhalten wurden.

Diese eigelben Krystalle zeigen im Mikroskop vor allem die der orangenen Modifikation zukommende Dicke. Die Umwandlung in die gelbe Modifikation erfolgte bei Erhaltung der Tracht der orangenen Krystalle, denn der charakteristische Rhombenwinkel von 71°, der typische Winkel von 148° der tafeligen Krystalle (Fig. 3) und der Zwillingswinkel von 144° sind, wenn auch die Kanten und Ecken mancher Krystalle eine Abrundung zeigen, eindeutig feststellbar. Der Pleochroismus der eigelben Krystalle im Habitus der orangenen ist jener der „$\alpha$"-Modifikation, jedoch in satteren, dadurch grünlicheren Farbtönen. Gleichzeitig ist eine teilweise Trübung der Krystalle beobachtbar, wodurch die Durchsichtigkeit wesentlich geringer ist. Im optischen Verhalten zeigen diese gelben Krystalle meist keine einheitliche Auslöschung, oft ein allmähliches Übergehen ohne genaue Feststellungsmöglichkeit der Auslöschungsrichtungen, also undulöses Auslöschen. — An manchen Krystallen ist jedoch die Zunahme des Auslöschungswinkels dieser eigelben Krystalle gegenüber jenen der orangenen („$\beta$") deutlich wahrzunehmen und beträgt gleich jenen der „$\alpha$"-Modifikation 37°.

H. Lecher bezeichnete diese Modifikation der eigelben Krystalle mit „$\gamma$". Diese Modifikation des Methyl-guanidoniumpikrats erweckt also den Eindruck einer Pseudomorphose (Paramorphose) der „$\alpha$"-Form im Habitus der „$\beta$"-Modifikation.

Als „$\alpha$"-Krystalle wurden von mir folgende Methyl-guanidoniumpikrate festgestellt [1]):

[1]) Nähere Daten auf S. 156.

Digitized by Google

1. Rohpikrat aus wäßriger Pikrinsäurelösung krystallisiert,
2. „$\beta$"-Modifikation aus wäßriger Pikrinsäurelösung krystallisiert,
3. „$\gamma$"-Modifikation aus wäßriger Pikrinsäurelösung krystallisiert,
4. „$\alpha$"-Modifikation auf 154° erhitzt,
5. „$\alpha$"-Modifikation mit Alkohol geschüttelt.

Als „$\beta$"-Krystalle:

1. Rohpikrat aus abs. Alkohol krystallisiert,
2. „$\alpha$"-Modifikation aus abs. Alkohol krystallisiert,
3. „$\gamma$"-Modifikation aus abs. Alkohol krystallisiert.

Als „$\gamma$"-Krystalle:

1. „$\beta$"-Modifikation auf 154° erhitzt,
2. „$\beta$"-Modifikation mit Alkohol geschüttelt.

---

[Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

# Zuckersynthesen VII: Die Synthese der Primverose;

von *Burckhardt Helferich* und *Helmut Rauch.*

(Eingelaufen am 26. März 1927.)

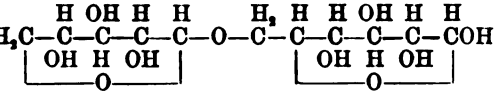
Von A. Goris, M. Mascré und Ch. Vischniac[1]) ist im Jahr 1912 die Gewinnung einer Biose beschrieben, die sie durch Spaltung des Primverins, eines in den Wurzeln der Primula officinalis vorkommenden Glykosids, krystallinisch erhielten und schon damals als aus einer Pentose und wahrscheinlich einer Hexose zusammengesetzt bezeichneten. Sie gaben dem Disaccharid, entsprechend seiner Herkunft den Namen *Primverose.* In späteren Arbeiten wurde die erste Annahme voll bestätigt[2]) und der Zucker sicher als eine Xylosido-glucose erkannt. Einige Jahre später fand dann M. Bridel, zum Teil gemeinsam C. Cha-

[1]) Bull. Scienc. Pharm. **19**, 577 (1912).
[2]) Bl. **27**, 258 (1920); C. r. **169**, 871 u. 975 (1919).

Digitized by Google

raux[1]), daß der gleiche Zucker auch einer Reihe von anderen Glykosiden — z. B. dem Rhamnicosid, dem Gentiacaulosid, dem Monotropidosid — zugrunde liegt, die u. a. auch in der Rinde mehrerer Rhamnusarten und besonders in der Rinde von Betula lenta vorkommen. Damit ist schon jetzt eine recht weite Verbreitung der Primverose festgestellt. Als Sammelname aller dieser Glykoside ist von M. Bridel der Name „Primveroside" vorgeschlagen.

Im Anschluß an die in den letzten Jahren ausgeführten Di- und Trisaccharidsynthesen stellten wir aus 1,2,3,4-Tetraacetyl-$\beta$-d-glucose[2]) und der bekannten Acetobromxylose[3]) ein Disaccharid her, das nach dieser Synthese als 6-$\beta$-d-Xylosido-d-glucose[4]) von der Formel



charakterisiert ist.

Der Vergleich dieses synthetischen Zuckers mit den in der Literatur gemachten Angaben über die Primverose geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

| | Schmelzpunkt | Anfangs-Drehung*) | End-Drehung*) | Osazon: Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|---|
| Synthetisch. Zucker | 208° (korr.) nach Sintern von 192° an | + 23°**) | − 3,4° | 220° (korr.) |
| Primverose[5]) | 209—210° (Bl. M.) Bräunung bei 192° | + 22,7° | − 3,4° | 204—207° Bl. Maqu.: 224—225° |

*) Konzentration beim synthetischen Zucker dieselbe wie für Primverose a. a. O. angegeben. **) extrapoliert.

[1]) C. r. **179**, 780 u. 991 (1924); **180**, 857, 1219 u. 1421 (1925); Journ. Pharm. et Chim. (8) I, 371 (1925); Bull. Soc. chim. biol. 7, 822 (1925).

[2]) B. Helferich u. W. Klein, A. **450**, 219 (1926).

[3]) F. A. Levene u. H. Sobotka, Journ. Biol. Chem. **65**, 463 (1925).

[4]) d-Xylose nach der von Wohl und Freudenberg vorgeschlagenen Systematik der Monosen.

[5]) Bull. Scienc. Pharm. **19**, 577 (1912) u. Bl. **27**, 258 (1920).

Digitized by Google

Da auch in den qualitativen Angaben über Löslichkeit des freien Zuckers und des Osazons Übereinstimmung mit unseren Befunden am synthetischen Material besteht, so glauben wir, daß unser Zucker mit der Primverose identisch ist.

Damit ist Konstitution und Konfiguration der Primverose als einer 6-β-d-Xylosido-d-glucose unter den gleichen Bedingungen wie bei den früher synthetisch dargestellten höheren Zuckern (Gentiobiose u. a.) bewiesen, ein Ergebnis, das auf dem bis vor kurzem allein möglichen analytischen Wege der englischen Schule (durch Methylierung) bei der Spärlichkeit des Materials recht große Schwierigkeiten gemacht haben würde.

Für die Ausführung der Mikroanalysen sind wir den Herren Zimmermann und Bredereck zu Dank verpflichtet. Herrn Zimmermann danken wir außerdem noch nachträglich für Mikroanalysen, die in der Arbeit von uns über eine Galaktosidoglucose[1]) veröffentlicht sind.

Schließlich sagen wir auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die uns bei Ausführung dieser Arbeit durch Gewährung von Mitteln unterstützt hat, unseren allerbesten Dank.

## Beschreibung der Versuche.

*Acetobrom-xylose* wurde nach einem Verfahren dargestellt, das dem von Levene und Sobotka[2]) beschriebenen sehr ähnelt. Die dazu nötige Tetracetylxylose wurde durch 5 Minuten langes Kochen von einem Teil Zucker, einem Teil reinstem wasserfreiem Natriumacetat und 4 Teilen Essigsäureanhydrid, Eingießen der erkalteten Schmelze in Eiswasser und Umkrystallisieren des dabei entstehenden amorphen Niederschlages aus etwa 20 Teilen Wasser erhalten.[3])

### *β-Heptacetyl-6-β-xylosido-glucose.*

Eine Lösung von 16 g 1,2,3,4-Tetracetyl-glucose[4]) (2 Mol.) und 7,5 g Acetobromxylose (1 Mol.) in 40 ccm trocknem Chloroform wird mit 7,5 g Silberoxyd[4]) geschüttelt, bis — etwa nach 7 Stunden — die Lösung bromfrei ist.

[1]) B. 59, 2655 (1926). [2]) Journ. Biol. Chem. 65, 463 (1925).
[3]) Vgl. auch Stone, Am. 15, 658 (1893).
[4]) A. 450, 219 (1926).

Digitized by Google

Das Filtrat von den Silbersalzen wird unter vermindertem Druck eingedampft und der glashelle, zähe Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und in 1 Liter Wasser unter dauerndem Rühren eingetropft. Die zunächst klare Lösung setzt allmählich einen zum Teil krystallinen Niederschlag des Heptacetats ab, während die im Überschuß angewandte Tetracetyl-glucose in Lösung bleibt. Durch Umkrystallisieren aus $^1/_2$ Liter absolutem Alkohol werden die zunächst erhaltenen 5 g (im Exsiccator getrocknet) in weißen Nadeln vom Schmelzp. 216° (korr.) erhalten. Die Ausbeute an diesem reinen Material beträgt 2,9 g, das ist etwa 22 Proc. d. Th. Aus der alkoholischen Mutterlauge läßt sich noch eine weitere kleine Portion gewinnen.

0,1110 g Subst.: 0,0608 g $H_2O$, 0,2034 g $CO_2$. — 4,761 mg Subst.: 2,48 mg $H_2O$, 8,63 mg $CO_2$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{25}H_{34}O_{17}$ (606,3) | Ber. | C 49,5 | | H 5,7 | |
| | Gef. | „ 49,9 | 49,44 | „ 6,1 | 5,83. |

Die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{22^0} = \frac{-\ 1{,}44 \cdot 2{,}3217}{0{,}0970 \cdot 1{,}464 \cdot 1} = -\ 23{,}5^0,$$

$$[\alpha]_D^{22^0} = \frac{-\ 1{,}36 \cdot 3{,}2108}{0{,}1276 \cdot 1{,}466 \cdot 1} = -\ 23{,}4^0.$$

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Methanol, Essigester, Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther und Wasser. Sie reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen allmählich.

*6-β-Xylosido-glucose: Primverose.*

3,2 g des Heptacetats werden nach der Methode von Zemplen[1]) verseift. Der nach dem Verdampfen der wäßrigen Lösung zurückbleibende Sirup wird in 3 ccm Wasser gelöst, mit 40 ccm absolutem Alkohol versetzt und filtriert. Nach einigem Aufbewahren, am raschesten nach Impfen und bei zeitweiligem Reiben, krystallisiert das freie Disaccharid in meist zu Drusen vereinigten feinen Kryställchen aus. Die Ausbeute beträgt 0,65 g, das ist etwa 40 Proc. d. Th.

[1]) B. **59**, 1258 (1926).

Digitized by Google

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren auf die beschriebene Weise erhält man ein Produkt, daß im Röhrchen gegen 192° zu sintern beginnt und bei 208° (korr.) schmilzt.

3,400 mg Subst.: 5,28 mg $CO_2$, 1,99 mg $H_2O$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{20}O_{10}$ (312,16) | Ber. | C 42,29 | H 6,46 |
| | Gef. | „ 42,38 | „ 6,55. |

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt. Die Substanz zeigt Mutarotation.

Enddrehung nach 17 Stunden: $[\alpha]_D^{21^0} = \frac{-\ 0{,}20 \cdot 1{,}1074}{0{,}0650 \cdot 1{,}00 \cdot 1} = -\ 3{,}4^0$.

Die Drehungsänderung geht aus der folgenden Übersicht hervor:

| | Minuten | | | | | | Stunden | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeit: | 0 | 10 | 20 | 50 | 100 | 150 | 16 | 17 | 24 |
| Drehung (wie oben) | + 1,4* | 1,19 | 1,02 | 0,53 | 0,17 | 0,00 | −0,15 | −0,20 | −0,20. |

* extrapoliert.

Als Anfangswert ergibt sich daraus: $[\alpha]_D^{21^0} = +\ 23{,}8^0$.

Der Zucker ist in Wasser leicht, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer bis unlöslich. Er reduziert kräftig Fehlingsche Lösung in der Hitze.

Zur Darstellung des *Osazons* wurden 0,1 g des hochschmelzenden Zuckers in 5 ccm Wasser mit 0,15 g Phenylhydrazin und 0,1 ccm Eisessig 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen krystallisierte das Osazon in gelben Nädelchen, die zunächst niedrig schmolzen, durch mehrfaches Umkrystallisieren aus sehr viel Wasser bis zu einem Schmelzpunkt von 220° (korr.) gereinigt werden konnten.

7,280 mg Subst.: 0,715 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{23}H_{30}O_8N_4$ (490,24) Ber. N 11,4 Gef. 11,5.

Die Drehung des Osazons wurde in Pyridinlösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{-\ 0{,}55 \cdot 0{,}8653}{0{,}0088 \cdot 0{,}986 \cdot 0{,}5} = -\ 109{,}7^0.$$

Eine zweite Bestimmung ergab − 108°.

Mutarotation konnte nicht beobachtet werden. Die Lösung war aber nur etwa 3 Stunden zur Beobachtung genügend durchsichtig. Dann war allmählich die Färbung dazu zu stark geworden.

Das Osazon ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, ebenso etwas löslich in Alkohol, Methanol, leicht löslich in Pyridin und Aceton.

Digitized by Google

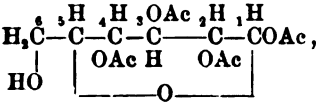
# Zur Acylwanderung;

von *Burckhardt Helferich* und *Wilhelm Klein.*

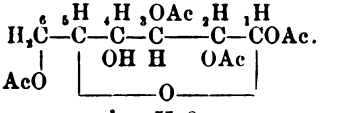
(Eingelaufen am 26. März 1927.)

Vor einiger Zeit wurden zwei Tetracetyl-d-glucosen beschrieben, von denen die eine sicher als 1,2,3,4-β-Tetracetyl-glucose (I) anzusprechen ist, und aus der — nach den damals angeführten Tatsachen — die zweite (II) durch Acylwanderung entsteht und zwar in wäßriger Lösung unter dem Einfluß von gewöhnlichem Glas, eventuell bei höherer Temperatur.[1])

Wir haben uns zunächst nochmals davon überzeugt, daß beide Substanzen mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur in die gleiche Pentacetylglucose übergehen, die, nunmehr auch durch ihre Drehung, als identisch mit β-Pentacetylglucose festgestellt wurde.




I




II (?)

Der Versuch, die Stellung der freien Hydroxylgruppe in der umgelagerten Verbindung (II) durch Methylierung sicherzustellen, mißlang. Denn es wurde nur in schlechter Ausbeute Tetracetyl-β-methylglucosid dabei gewonnen, das durch Drehung, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und sein Verhalten gegen Fehlingsche Lösung identifiziert wurde. Zwar könnte aus diesem Ergebnis für sich allein geschlossen werden, daß in dem umgelagerten Tetracetat die 1-Hydroxylgruppe frei ist. Doch halten wir dies trotzdem aus folgenden Gründen für sehr unwahrscheinlich: Eine Tetracetyl-d-glucose mit freiem 1-Hydroxyl, die aus Acetobromglucose mit Silberoxyd entsteht, ist schon lange bekannt.[2]) Sie geht bei vorsichtiger Acetylierung ebenfalls in β-Pentacetylglucose über, hat also denselben Sauerstoffring wie

[1]) A. 450, 219 (1926).

[2]) B. 42, 2776 (1909).

Digitized by Google

die unseren, ist aber nach jeder Richtung sicher verschieden von den neuen Substanzen. Es muß also unter den Bedingungen der Methylierung — Kochen in Jodmethyl mit Silberoxyd — eine weitere Acylwanderung eingetreten sein. Daß bei unserer Acylwanderung das 1-Hydroxyl nicht beteiligt ist, dafür ist ein weiterer Beweis, daß — nach Versuchen, die demnächst veröffentlicht werden sollen — unter ganz den gleichen Bedingungen auch Triacetyl-$\alpha$- und -$\beta$-methylglucosid dieselben Umlagerungserscheinungen zeigen.

Aus der schon in der ersten Arbeit[1]) beschriebenen 1,2,3,6(?)-Tetracetyl-4(?)-toluolsulfo-d-glucose konnte durch sehr vorsichtige Verseifung[2]) die entsprechende freie Toluolsulfoglucose (III) schön krystallisiert erhalten werden. Sie geht beim Acetylieren wieder in das Ausgangsmaterial über. Da dieses von einer von Freudenberg dargestellten Tetracetyl-3-toluolsulfoglucose[3]) — gewonnen durch Acetylieren der freien 3-Toluolsulfoglucose — verschieden ist, folgt, daß in unserer Toluolsulfoglucose der Säurerest nicht am 3-Hydroxyl sitzen kann, oder mit anderen Worten, daß es sich bei den beiden freien Toluolsulfoglucosen nicht etwa um isomere $\alpha$- und $\beta$-Verbindungen handelt.

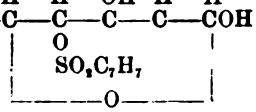
Demnach bleibt, wenn man nicht noch kompliziertere Verschiebungen im Molekül annehmen will, nur übrig, daß der Toluolsulforest und damit auch die freie Hydroxylgruppe in der umgelagerten Tetracetylglucose am 2- oder am 4-Kohlenstoff sitzt. Die Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte bisher auch nicht sicher geführt werden. Zwar erhält man aus unserer freien Toluolsulfoglucose osazonartige Produkte auf die gewöhnliche Weise. Doch konnte keine reine Substanz isoliert werden und selbst in dem Fall wäre eine Wanderung oder Abspaltung des Toluolsulforestes unter den groben Bedingungen der Osazonbildung nicht unwahrscheinlich. Trotzdem bleiben wir zunächst bei der auch in der ersten Arbeit gemachten

---

[1]) A. **450**, 219 (1926). [2]) Zemplen, B. **59**, 1258 (1926).
[3]) B. **55**, 937 (1922).

Digitized by Google

III (?)



Annahme, daß die umgelagerte Tetracetylverbindung ihr freies Hydroxyl am 4-Kohlenstoff trägt (II).

Die Tatsache, daß es sich bei der Umlagerung um eine Acylwanderung handelt, wird aber durch diese Unsicherheit nicht in Frage gestellt. Und da diese Acylwanderung sich polarimetrisch sehr gut und genau verfolgen läßt, was z. B. bei Acylwanderungen in der Fettgruppe bisher so gut wie nicht möglich ist, so haben wir diese Gelegenheit benützt, einige Versuche anzustellen, deren Ergebnisse wohl für die Acylwanderung überhaupt von Interesse sind:

Ob beim Schmelzen der 1,2,3,4-$\beta$-Tetracetyl-d-glucose (I) die Acetylwanderung eintritt und mit welcher Geschwindigkeit, hängt sehr stark vom Gefäßmaterial ab. Wie bei der Umlagerung in wäßriger Lösung beschleunigt *gewöhnliches Glas* die Wanderung erheblich, im Gegensatz zu *Jenaer Geräteglas*, das sich ähnlich wirkungslos zeigt wie *Quarz*. In beiden Materialien tritt selbst in 3 Stunden bei 140° nur eine geringe Umlagerung ein. Es lag nahe, die alkalische Reaktion des gewöhnlichen Glases für die schnellere Umlagerung verantwortlich zu machen. Dementsprechend wurden nun auch Versuche mit verdünnter Natronlauge gemacht. Während $^n/_{100}$-Natronlauge noch sehr schnell die Acetylgruppen verseift, so daß nach kurzer Zeit die Drehung der Glucose beobachtet wird, lagert $^n/_{1000}$-Natronlauge sehr schnell unter Acylwanderung um, ohne daß selbst bei längerem Lagern eine Verseifung erfolgt. Die dabei erreichte Drehung ist nahezu dieselbe, wie sie in wäßriger Lösung in gewöhnlichem Glase als Endwert erscheint. Aus dem entstandenen Gemisch kann die neue umgelagerte (II) sowohl wie die Ausgangs-Tetracetylglucose (I) gewonnen werden. Eine präparative Darstellung der umgelagerten (II) nach diesem Verfahren wird im Versuchsteil gegeben.



Digitized by Google

Es war nun interessant und für die Auffassung der Acylwanderung entscheidend, ob dasselbe Gleichgewicht unter denselben Bedingungen auch ausgehend von der umgelagerten Tetracetylglucose (II) erreicht wird. Es ergab der Versuch, daß sich der gleiche Drehungsendwert einstellt, wenn die umgelagerte Tetracetylglucose (II) in $^n/_{1000}$-Natronlauge gelöst wird. Nur erfolgt die Umlagerung nicht so schnell wie von der anderen Seite ausgehend. Damit scheint uns bewiesen, daß bei unserer Acylwanderung der Endzustand durch ein Gleichgewicht charakterisiert ist das als bewegliches Gleichgewicht zwischen zwei entgegengesetzten Reaktionen aufzufassen ist.

Da, in dem einen Fall sicher, in dem anderen Fall wahrscheinlich bei Anwendung verdünnterer Natronlauge auch, die Acylwanderung allmählich und durch Drehung leicht verfolgbar verläuft, so ist man, wenn Interesse dafür vorhanden ist, auch in der Lage, die Reaktion quantitativ zu verfolgen und kinetisch auszuwerten.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit zwischen unserer Acylwanderung und der Mutarotation der Zucker: Beide werden durch Alkali sehr stark beschleunigt, beide sind kenntlich an einer erheblichen Drehungsänderung, die sich, entsprechend dem Gleichgewicht, von beiden Seiten auf den gleichen Endwert einstellt, trotzdem bei der Acylwanderung das 1-Hydroxyl besetzt ist und besetzt bleibt, ohne seine Konfiguration zu ändern. Die Mutarotation wird in der Zuckergruppe kein sicherer Beweis für freies 1-Hydroxyl mehr sein, wenn es sich bei den betreffenden Substanzen um Acylwanderungen — vielleicht überhaupt um Umlagerungen ähnlicher Art — handeln kann.

Erwähnt sei noch, daß nicht nur Alkali unsere Acylwanderung stark beschleunigt: Beim Schmelzen im Platintiegel erhielten wir unter den oben angegebenen Bedingungen ebenso vollständige Umlagerungen wie im gewöhnlichen Glas.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Unterstützung dieser Arbeit durch Gewährung von Mitteln und Apparaten zu bestem Dank verpflichtet.

Digitized by Google

## Beschreibung der Versuche.

*Umlagerung der 1,2,3,4-β-Tetracetyl-d-glucose.*

1. *In gewöhnlichem Glas:*

0,1564 g Substanz wurden im Kölbchen aus gewöhnlichem Glas 3 Stunden im Ölbad von 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze mit Wasser aufgenommen, gewogen, und die Drehung der Lösung bestimmt:

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+\ 0{,}05 \cdot 15{,}8226}{0{,}1564 \cdot 1 \cdot 2{,}2} = +\ 2{,}3°.$$

2. *In Jenaer Geräteglas:*

Anordnung wie unter 1.

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+\ 0{,}27 \cdot 15{,}2279}{0{,}1407 \cdot 1 \cdot 2} = +\ 14{,}6°.$$

3. *Im Quarzreagensglas:*

$$[\alpha]_D^{15} = \frac{+\ 0{,}31 \cdot 14{,}9834}{0{,}1518 \cdot 1 \cdot 2} = +\ 15{,}3°.$$

4. *Im Platintiegel:*

$$[\alpha]_D^{16} = \frac{+\ 0{,}06 \cdot 14{,}8259}{0{,}1500 \cdot 1 \cdot 2} = +\ 3{,}0°.$$

*Darstellung der umgelagerten 1,2,3,6 (?)-β-Tetracetyl-d-glucose.*

Zu 33 g 1,2,3,4-β-Tetracetyl-d-glucose werden in einer Stöpselflasche 3,3 Liter $^n/_{1000}$-Natronlauge gegeben und etwa 1 Stunde auf der Maschine geschüttelt, bis die Substanz vollständig aufgelöst ist. Die Drehung dieser Lösung beträgt dann für D-Licht im 2,2 dm-Rohr (bei 21°) = — 0,23° und ändert sich nunmehr auch bei längerem Aufbewahren nicht mehr. Die Lösung wird portionsweise mit im ganzen 2,1 Liter Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge nach dem Trocknen mit Natriumsulfat unter vermindertem Druck bei niedriger Badtemperatur zur Trockne verdampft. Zur völligen Entfernung des Chloroforms wird der Rückstand zunächst nochmals mit Essigester verrührt und wieder ebenso eingedampft. Der nunmehr zurückbleibende Sirup wird unter schwachem Erwärmen in 56 ccm Pyridin aufgenommen. Beim Aufbewahren bei niedriger



Digitized by Google

Temperatur krystallisieren etwa 15 g des umgelagerten Tetracetats mit 1 Molekül Krystallpyridin aus, das durch mehrstündiges Erhitzen unter vermindertem Druck auf 70° entfernt werden kann. Die pyridinfreie Substanz schmilzt bei 134° (korr.). Besonders stark ist auch der Unterschied zwischen Ausgangsmaterial und der umgelagerten Tetracetylglucose in der Löslichkeit in Jodmethyl. Die umgelagerte ist auch in kochendem Jodmethyl erheblich schwerer löslich als jene.

Die Drehungsbestimmungen der pyridinfreien Substanz in Wasser ergab folgende Werte:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-\ 0{,}66 \cdot 14{,}7872}{0{,}1614 \cdot 1 \cdot 2} = -\ 30{,}2^0.$$

Eine zweite Bestimmung ergab $[\alpha]_D^{18} = -\ 30{,}9^0$.

Die Drehung in Chloroform ergab folgenden Wert:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-\ 2{,}71 \cdot 2{,}2461}{0{,}1250 \cdot 1 \cdot 1{,}474} = -\ 33{,}0^0.$$

Löst man die umgelagerte Tetracetyl-glucose in $^n/_{1000}$-Natronlauge (zu 1 Proc.), so geht die Drehung zurück und zwar von $-0{,}47$ nach 15 Min. auf $-0{,}23^0$ nach 23 Stunden (beobachtet im 2,2-dm-Rohr bei 20° für D-Licht). Dieser Wert änderte sich im Lauf von weiteren 4 Tagen nicht mehr.

Zur *β-1,2,3,6-Tetracetyl-4(?)-Toluolsulfo-d-glucose*[1]) ist noch nachzutragen, daß bei der Darstellung eine 18 stündige Aufbewahrung der Pyridinlösung vor dem Aufarbeiten zu einer besseren Ausbeute führt und daß beim Umkrystallisieren aus Alkohol die Krystallisation durch Reiben nicht gestört werden darf, um ein gut krystallisiertes Präparat zu bekommen. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde noch etwas höher gefunden: 117—118° (korr.) nach Sintern von 112° an. Ebenso ergab die Drehung nunmehr höhere Werte: (In Chloroform.)

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-\ 1{,}00 \cdot 1{,}5854}{0{,}0558 \cdot 1 \cdot 1{,}467} = -\ 19{,}3^0.$$

Zwei weitere Bestimmungen ergaben 19,1° und 19,3°.

### *4-(?) Toluolsulfo-d-glucose.*

2 g der umgelagerten reinen Acetylverbindung werden in 5 ccm absolutem Chloroform gelöst, auf $-20^0$ in Kälte-

[1]) A. **450**, 228 (1926).

Digitized by Google

mischung abgekühlt und mit 5 ccm einer ebenso kalten Auflösung von 2 g Natrium in 100 ccm absolutem Methanol vermischt. Ein Eindringen von Feuchtigkeit soll dabei soweit als möglich vermieden werden (Chlorcalciumrohr). Man hält die Mischung weiter in dem Kältebad, dessen Temperatur allmählich auf etwa $-15^0$ steigt. Nach $1^1/_2$ Stunden wird mit 5 ccm eiskaltem Wasser durchgeschüttelt, die wäßrige Schicht so rasch als möglich mit 0,25 ccm Eisessig angesäuert und im Scheidetrichter abgehoben. Aus der Lösung krystallisiert in kurzer Zeit die Toluolsulfoglucose in verfilzten Nadeln aus. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt etwa 1 g, d. i. 75 Proc. d. Th. Durch Umkrystallisieren aus 30 Teilen Alkohol, Wasser oder Butanol kann sie weiter gereinigt werden. In den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer bis unlöslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 165—167 ° (korr.).

4,981 mg Subst.: 2,43 mg $H_2O$, 8,50 mg $CO_2$.[1])

| | | |
|---|---|---|
| $C_{13}H_{18}O_8S$ (334,27) | Ber. C 46,69 | H 5,43 |
| | Gef. „ 46,54 | „ 5,46 |

Die Substanz zeigt in 1-proc. wäßriger Lösung Mutarotation: (Aufwärts, entsprechend einem $\beta$-Zucker.)

Anfangswert (kurze Zeit nach der Auflösung).

$$[\alpha]_D^9 = \frac{+\ 0{,}46 \cdot 14{,}9357}{2 \cdot 1 \cdot 0{,}1466} = +\ 23^0.$$

Enddrehung (nach 12 Stunden konstant) $[\alpha]_D^8 = +\ 41^0$.

Durch Verdunsten der wäßrigen Lösung im Exsiccator kann die Substanz krystallin wiedergewonnen werden. Sie zeigt, von neuem aufgelöst, wieder dieselben Drehungen.

Wird die Toluolsulfoglucose bei Zimmertemperatur mit einem Gemisch von Pyridin und Essigsäureanhydrid reacetyliert, so läßt sich in guter Ausbeute ein Tetracetat gewinnen, das nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und

[1]) Für Ausführung dieser Analyse sind wir Herrn Bredereck zu Dank verpflichtet.

Digitized by Google

Drehung in Chloroform ($[\alpha]_D^{17} = -19{,}26^0$) mit dem ursprünglichen Acetat identisch ist.

Beim Auflösen der freien Toluolsulfo-glucose in $^n/_{10}$-Natronlauge und sofortigem Zurücktitrieren der Natronlauge mit Schwefelsäure ergab sich, daß über 80 Proc. des Toluolsulforestes abgespalten waren. Die Abspaltung erfolgt aber doch nicht so rasch, wie es früher für die Acetylgruppen der beiden Tetracetyl-glucosen festgestellt war.[1])

---

# Über Lichenin, Pringsheims Lichosan und Bergmanns Lichohexosan;

von *Kurt Hess* und *Hermann Friese.*

(III. Mitteilung[2]) über Lichenin.)

Mit 2 Figuren im Text.

[Eingelaufen am 29. März 1927.]

In unserer Mitteilung über das kryoskopische Verhalten von krystallisierten Celluloseacetaten[3]) ist auch über analoge Versuche an *Triacetyllichenin* berichtet worden. Es hatte sich gezeigt, daß Acetyllichenin sich in Eisessig in bestimmten Konzentrationsbereichen *ohne weiteres* bis zu Molekülen von der Größe eines *Triacetylglucosans* auflöst.

Diese auffallende Feststellung war damals deshalb von besonderem Interesse, weil in einer kurz vorangegangenen Arbeit H. Pringsheim und Mitarbeiter[4]) durch Erhitzen von Lichenin in Glycerin auf 240° die notwendigen Bedingungen glaubten aufgefunden zu haben, „um durch

[1]) A. **450**, 224 (1926).

[2]) I. Mitteilung, K. Hess, Z. Ang. **37**, 1002 (1924); II. Mitteilung, K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 106 (1926).

[3]) K. Hess u. G. Schultze, A. **448**, 99 (1906).

[4]) H. Pringsheim, W. Knoll u. E. Kasten, Ber. **58**, 2135 (1925).

Digitized by Google

zeitweise Aufhebung der Nebenvalenzwirkungen den Elementarkörper dieses Polysaccharides darzustellen". Wir haben auf Grund unserer Versuche dieser Auffassung gegenüber darauf hingewiesen, daß es eines Erhitzens durchaus nicht bedarf, um das Kohlenhydrat zu einem molekularen Zerfall anzuregen, sondern daß die lösende Kraft beispielsweise des Eisessigs durchaus genügt, um es in Form seines Acetates molekular zu lösen. Wir lehnten im besonderen auch die Bezeichnung „Lichosan" ab[1]), die Pringsheim seinem erhitzten Präparat gegeben hatte und empfahlen[2]), gestützt auf eine reiche Erfahrung über das Verhalten von Cellulosepräparaten, die naheliegende Möglichkeit zur Nachprüfung, daß diese Präparate nichts anderes als durch die Erhitzung mehr oder weniger verunreinigte Licheninpräparate sind, die infolge der Verunreinigung erhöhte Löslichkeit erworben haben.

Inzwischen ist das Lichosan Gegenstand einer wiederholten Auseinandersetzung zwischen den Herren Pringsheim[3]) und Bergmann[4]) geworden. Dabei ist das von uns beigebrachte Versuchsmaterial unberücksichtigt geblieben. Im folgenden wird gezeigt, daß dieses zur Klärung der etwas verworren gewordenen Sachlage geeignet ist.

Die nach der Glycerinmethode Pringsheims dargestellten Lichosanpräparate (hier als „Lichosan I" bezeichnet) sind im Gegensatz zum Lichenin in kaltem Wasser vollkommen löslich und zeigen darin nach der Gefriermethode Molekulargewichte, die unregelmäßig zwischen 803 und $\infty$ schwanken.[5])

---

[1]) Vgl. dazu A. **448**, 105 (1926). [2]) A. **448**, 107/108 (1926).

[3]) Mit O. Routala, A. **450**, 255 (1926).

[4]) Mit E. Knehe, A. **448**, 76 (1926); **452**, 151 (1927).

[5]) Die sehr wesentliche frühere Angabe der Autoren, daß diese wäßrigen Lösungen das Lichosan nach der allein exakt nachkontrollierbaren Gefriermethode als monomolekular ($C_6H_{10}O_5$) gelöst enthalte, wird in der späteren Mitteilung von H. Pringsheim und O. Routala nicht mehr aufrechterhalten, sondern es wird unsere Vermutung [A. **448**, 107/108 (1926)] bestätigt, daß „die Dispergierung des Lichosans in Wasser durch die Beimengung von Fremdkörpern veranlaßt wird" [P. u. R. A. **450**, 259 (1926)]. Statt dessen werden jetzt Versuche nach Barger-Rast mitgeteilt, aus denen hervorgehen soll, daß das Lichosan in $^n/_{10}$-wäßrigen Lösungen bei 70° zu $C_6H_{10}O_5$ aufgelöst sei.

Digitized by Google

Ein zunächst aus Lichosan durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid–Chlorzink erhaltenes Acetyllichosan zeigte nach einer Angabe von Pringsheim, Knoll und Kasten[1]) $[\alpha]_D^{20} = -31{,}7$ bis $-32{,}7°$. Die Molekulargewichtsbestimmung des Acetyllichosans ergab in Phenol Werte, die zwischen 316 und 446 lagen, also annähernd einem Triacetylhexosan (288) entsprachen, bzw. höher waren.

Pringsheim und Routala[2]) haben später eine zweite Methode zur Darstellung von Lichosan empfohlen (Naphtalinmethode; Präparate hier als Lichosan II bezeichnet), indem sie von *Acetyllichenin* ausgingen und dieses in *Naphtalin* auf *235° erhitzten.* Die so unmittelbar anfallenden Präparate von Acetyllichosan zeigten nach der Reinigung $[\alpha]_D^{20} = -21{,}8°$ und in Phenol Molekulargewichte von 327—445. Das aus dem Acetat durch Verseifung erhaltene Kohlenhydrat wurde auf Grund des Drehwertes in 2n-NaOH $[\alpha]_D = +33{,}5 \pm 2{,}3°$ als Lichosan identifiziert.[3]) Der hervorgetretene Unterschied in den Acetaten von Lichosan I und II soll in der letzten Mitteilung von Pringsheim und Routala dadurch ausgeglichen werden, daß der in der früheren Mitteilung für Acetyllichosan I angegebene Drehwert von etwa $-32°$ „mit großem Vorbehalt versehen worden" sei.[4]) Schließlich werden für Lichosan II Versuche zur Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast in Wasser bei 70° ausgeführt und in Übereinstimmung mit denen für Lichosan I gefunden (vgl. Anm. 5 S. 181).

Die Pringsheimschen Versuche gaben M. Bergmann und E. Knehe Veranlassung, sich ebenfalls mit den Lichosanpräparaten zu beschäftigen.[5]) Die Autoren wiesen nach, daß Lichosan I in wäßrigen Lösungen nicht mit dem Molgewicht $C_6H_{10}O_5$, sondern höher

[1]) B. 58, 2140 (1926). [2]) A. 450, 264 (1926).

[3]) Die von den Autoren für Lichosan I und Lichosan II angegebenen Drehwerte in wäßrigem Pyridin sind wegen des verschiedenen Wassergehaltes der Lösungen nicht vergleichbar: Lichosan I in 95-proc. Pyridin $[\alpha]_D = +93°$; Lichosan II in 50-proc. Pyridin $[\alpha]_D^{18} = +60{,}0°$, in 40-proc. Pyridin $[\alpha]_D = +44{,}2$. Warum hier durch die Wahl der verschiedenen Konzentrationen auf eine Identifizierung verzichtet wurde, ist nicht ersichtlich.

[4]) Auf Grund welcher Versuche am Lichosanacetat I diese Korrektur jetzt vorgenommen wird, ist nicht mitgeteilt. Die Autoren erwähnen auf S. 258 ihrer Abhandlung in A. 450 lediglich, daß Licheninacetat (nicht Lichosanacetat) nach der Vorschrift von Hess und Schultze dargestellt, $[\alpha]_D = -20°$ hat. Nebenbei bemerkt, ist diese Beobachtung falsch, da solches Licheninacetat zwar zunächst oft bei $-20°$ und noch etwas niedriger dreht, durch sorgfältiges Reinigen aus Aceton–Äther und Benzol–Alkohol aber bald auf den Drehwert von $-35$ bis $-36°$ gebracht werden kann. Vgl. A. 448, 119 (1926) und diese Abhandlung, S. 198.

[5]) A. 448, 76 (1926).

Digitized by Google

molekular darin verteilt ist. Das aus diesem Präparat dargestellte Triacetyllichosan hatte einen spezifischen Drehwert von −18,9 bis −19,5° und gab in verdünnten Eisessiglösungen Triacetylhexosan entsprechende Molekulargewichte (264—278; ber. 288). Da das Triacetyllichosan von Bergmann und Knehe einen niederen Drehwert zeigte als der ursprünglich von Pringsheim und Mitarbeitern (Triacetyllichosan I, $[\alpha]_D$ = etwa −32°) angegebene, so hielt Bergmann sein Präparat für von dem Pringsheimschen verschieden und gab ihm den Namen *Lichohexosan*. Nachdem Pringsheim den Drehwert von −32° zu etwa 20° (gef. 21,8) glaubte berichtigen zu müssen, erklärte er schließlich seine Lichosanpräparate mit dem Lichohexosan Bergmanns identisch. Auch M. Bergmann widerspricht dem nicht, hält aber aus Nomenklaturgründen an der Bezeichnung Lichohexosan für diese Präparate fest.

Zwischen beiden Forschern blieb indessen eine sehr wesentliche Meinungsverschiedenheit über das Verhältnis des Lichohexosans — wenn wir die Bezeichnung Bergmanns jetzt benutzen — zum Lichenin bestehen. Während Pringsheim zwischen Lichenin und Lichohexosan keinen im Drehwert erkennbaren Unterschied gelten lassen will, hebt Bergmann[1]) hervor, daß sein Lichohexosan eine „*völlig reine, von Fremdkörpern vollständig freie Substanz*" den spezifischen Drehwert von etwa −20° habe, während für Acetyllichenin in Übereinstimmung mit der Angabe von K. Hess und G. Schultze ein Drehwert von −35,7° gefunden wurde.

Im Anschluß an unsere früher geäußerte Vermutung, daß die in Frage stehenden Lichosan- bzw. nunmehr Lichohexosanpräparate überhaupt keine einheitliche Substanz sind, war es nunmehr gegeben, dies genauer nachzuprüfen, zumal die vorstehend angeführten Lichosanexperimente, die Herren Pringsheim und Bergmann[2]) zu längeren theoretischen Auslassungen über den Aufbau auch der wesentlich wichtigeren Kohlenhydrate Cellulose und Stärke veranlaßt haben.

Im besonderen war zu prüfen, ob die von Bergmann mit so großer Bestimmtheit hervorgehobene chemische Ein-

[1]) M. Bergmann u. E. Knehe, A. **448**, 86 (1926) letzter Absatz; A. **452**, 151 Anm. 3 (1927).

[2]) Vgl. hier besonders die Vorträge dieser beiden Autoren, die auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der Naturforscherversammlung in Düsseldorf (1926) gehalten worden sind, und zwar H. Pringsheim, B. **59**, 3008 (1926); H. Pringsheim u. O. Routala, A. **450**, 260—264 (1926). M. Bergmann, B. **58**, 2978 1926), sowie M. Bergmann u. E. Knehe, A. **448**, S. 79—83; A. **452**, 153—154 (1927).

Digitized by Google

heitlichkeit der bei $-20^0$ drehenden Lichohexosanpräparate zu Recht bestand oder nicht.

Die nach der Glycerinmethode unter genauester Einhaltung aller von Bergmann und Pringsheim angegebenen Versuchsbedingungen bereiteten Präparate zeigten zunächst die von diesen Autoren angegebenen Eigenschaften:

*Kohlenhydrat* („Lichohexosan"). $[\alpha]_D^{19} = \pm 0{,}00^0$ (Wasser). $[\alpha]_D^{19} = + 30{,}4^0$ (2n-NaOH). Reduktionsvermögen nach Allihn 6,1 Proc. der Glucose[1]) In kaltem Wasser löslich

*Acetat* („Triacetyl-lichohexosan"). $[\alpha]_D^{19} = - 20{,}0^0$ (Chloroform). $[\alpha]_D^{19} = - 7{,}7^0$ (Aceton).[1]) $[\alpha]_D^{18} = - 4{,}8^0$ (Essigester).[1]) $[\alpha]_D^{18} = - 36{,}2^0$ (Pyridin).[1])

Triacetyllichenin hatten wir früher durch Fällung der Acetonlösung mit Äther, sowie durch langsame Abscheidung aus 50-proc. Mischung von Benzol–Alkohol (auch Methanol) weitgehend reinigen können, auch dann, wenn die Präparate mit nur geringen Mengen von Hydrolysenprodukten verunreinigt sind. Eine Krystallisation der Präparate freilich, auch nur die bescheidensten im Polarisationsmikroskop bemerkbaren Anfänge, konnten trotz zahllos wiederholter Fraktionierungen dabei niemals beobachtet werden. Immerhin glaubten wir hervorheben zu können, mit dem damals erreichten Drehwert des Acetates von $-35{,}5^0$ die bisher relativ reinsten Präparate dargestellt zu haben. Das „Triacetyl-lichohexosan" wurde derselben Fraktionierung unterworfen. Systematisch aus Aceton mit Äther, dann aus warmen Benzol–Methanol umgefällte Präparate zeigten die in der folgenden Tabelle zusammengestellten und gleichzeitig mit Triacetyllichenin verglichenen Drehwerte:

| | Chloroform | Aceton | Essigester | Pyridin |
|---|---|---|---|---|
| Umgefälltes „Triacetyllichohexosan" $[\alpha]_D^{20}$ . . . . | $-35{,}9^0$ | $-14{,}5^0$ | $-10{,}9^0$ | $-53{,}5^0$ |
| Triacetyllichenin $[\alpha]_D^{20}$ . . | $-35{,}5^0$ | $-14{,}0^0$ | $-10{,}2^0$ | $-53{,}7^0$ |

[1]) Bei Pringsheim u. Bergmann sind diese Bestimmungen nicht ausgeführt worden.

Digitized by Google

Die aus den Acetaten durch Verseifung mit 2n-methylalkoholischer Natronlauge erhaltenen Kohlenhydrate zeigten folgende Eigenschaften:

| | 2n-NaOH $[\alpha]_D^{20}$ | Löslichkeit in kaltem Wasser | Reduktionsvermögen nach Allihn |
|---|---|---|---|
| „Lichohexosan" aus gereinigtem „Triacetyllichohexosan" . . | +8,42° | schwerlöslich | praktisch 0 |
| Lichenin . . . . . | +8,33° | dgl. | dgl. |

Nach diesen Versuchen wird man schwerlich noch die Ansicht aufrechterhalten können, daß die Bergmannschen Lichohexosanpräparate „völlig rein und vollständig frei von Fremdstoffen" sind. Es handelt sich in dem „Lichohexosan" vielmehr, wie früher vermutungsweise ausgesprochen wurde, um nichts weiter als um ein verunreinigtes Lichenin, das infolge der Verunreinigungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit[1]) erworben hat.

Abgesehen davon, daß mit dieser Feststellung alle Bemühungen von H. Pringsheim, an seinen Lichosanpräparaten in Wasser von 70° nach Barger-Rast eine molekulare Auflösung bis zu $C_6H_{10}O_5$ zu erweisen, gegenstandslos geworden sind, ist nun auch für das Lichenin seiner[2]) fortgesetzt erörterten theoretischen Auffassung gegenüber eine Klärung erreicht, nach welcher es der „in Betriebsetzung besonderer chemischer Dinge" durch Erhitzen auf 240° in Glycerin, Naphtalin usw. bedürfen soll, um nachfolgend durch ein Lösungsmittel eine monomolekulare Verteilung zu erreichen. Genau so wie wir seinen Cellosan-

[1]) Eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen übrigens auch rohe Licheninpräparate, sowie die dem Acetat von −35,5° entsprechenden Licheninpräparate, indem nämlich beim Umfällen aus heißem Wasser nach dem Abkühlen nicht unwesentliche Anteile von Wasser zurückgehalten werden, die erst mit der Zeit bzw. auf Zusatz von Alkohol daraus abgeschieden werden können. Auch beim längeren Schütteln von Lichenin mit Wasser werden nachweisbare Anteile vom Wasser aufgenommen.

[2]) Vgl. H. Pringsheim, A. 450, 259 (1926).

Digitized by Google

versuchen eine chemische Einheitlichkeit der Präparate absprechen mußten, denen er bisher mit keinen irgendwie belangreichen Tatsachen zu begegnen vermochte[1]), liegen auch die Dinge beim Lichenin. Wie unsere eingehenden Versuche zuerst bei der Cellulose, dann beim Lichenin, dann beim Inulin, dann beim Glykogen (und wahrscheinlich auch bei allen anderen Polysacchariden) mit aller Deutlichkeit gelehrt haben, ist die *Wirkung des Lösungsmittels das entscheidende.* In niederen Konzentrationen tritt molekulare Auflösung ein, d. h. die Gitterkräfte[2]) werden gesprengt, grundsätzlich in gleicher Weise wie bei allen löslichen Stoffen aber mit dem auffallenden Unterschied, daß sie hier eine große Tendenz zur Wiederherstellung der Verbände äußern.[3])

Die von H. Pringsheim „seit 13 Jahren für hochmolekulare Polysaccharide verfochtene Polymerisationstheorie", die durch seine im letzten Jahre angestellten Cellosan- und Lichosanversuche eine besondere Bestätigung erfahren sollte[4]) wird hoffentlich nun auch von Herrn Pringsheim selbst endgültig verlassen.

Aber auch für die theoretischen Auslassungen von M. Bergmann ist der Nachweis einer chemischen Uneinheitlichkeit seiner Licho-hexosanpräparate nicht ohne Einfluß.

Bekanntlich hat sich M. Bergmann[5]) auf Grund von Modellversuchen[6]) an synthetischen Peptidanhydriden und

---

[1]) H. Pringsheim, A. **451**, 308 (1927); auch den vollkommen verseiften Präparaten aus Acetylcellosan ermangelt jegliches Zeichen für eine chemische Einheitlichkeit!

[2]) Vgl. dazu K. Hess, A. **435**, 120 (1923); Naturw. **12**, 1152 letzter Absatz (1924); Z. El. Ch. **31**, 318 (1925).

[3]) Vgl. die nachgewiesenen Reversionen in Eisessiglösung.

[4]) Vgl. den besonderen Hinweis bei Pringsheim, B. **58**, 2137 u. zwar 2. Abs. (1925); sowie Naturw. **13**, 1085 (1925).

[5]) M. Bergmann, A. **445**, 1 (1925); Z. Ang. **38**, 1141 (1925); Naturw. **13**, 1045 (1925).

[6]) Es liegt im Wesen derartiger „Modellversuche" begründet, wenn der Beweis schwer fällt, daß sie mit den Naturstoffen, die sie erklären sollen, tatsächlich etwas zu tun haben. Solche Modellversuche haben

Digitized by Google

an einem in geringer Ausbeute aus Cellulose erhaltenen „Cellobioseanhydrid“[1]) im wesentlichen Punkten einer Theorie angeschlossen[2]), die auf Grund ausgedehnter Versuche an der Cellulose für den Aufbau dieses Kohlen-

---

die Bedeutung von Gleichnissen, deren Gültigkeit aber so lange Hypothese bleibt, bis die Aufklärung des Naturstoffes selbst die Gültigkeit zu entscheiden gestattet. Es kann von großem Vorteil sein, solche Modellversuche zu besitzen, bevor noch die Gültigkeitsfrage entschieden ist. Wir selbst haben zum Verständnis einiger seinerzeit für die Cellulose überraschend gefundener Versuchsergebnisse auf solche Gleichnisse hingewiesen [A. **435**, 117 (1923)]. Es ist das Verdienst von M. Bergmann, daß er sich nach Gleichnissen umgesehen hat, die der chemischen Zusammensetzung nach den Polysacchariden näher stehen, als die auf die wir hingewiesen haben (Fettsäuren, Seifen, gewisse Farbstoffe). Es ist aber ein Irrtum, wenn von Bergmann immer wieder darauf hingewiesen wird, daß seine Versuche für irgend etwas, was an den Polysacchariden zutrifft, *beweisend* wäre. [Man vgl. z. B. Bergmann u. Knehe, A. **452**, 145 (1927)]. Wir haben vielmehr Ursache anzunehmen, daß z. B. seine Versuche an den polymeren Oxyaldehyden dem Verhalten der „Polysaccharide“ nicht annähernd entsprechen.

[1]) Dieses „Cellobioseanhydrid“ wird in A. **448**, 76 (1926) von Bergmann als durch „Synthese“ erhalten bezeichnet. Diese Bezeichnung könnte doch wohl zu irrtümlicher Auffassung Veranlassung geben.

[2]) Wir hatten den theoretischen Ausführungen M. Bergmanns in A. **445**, 1 (1925) gegenüber die Bemerkung gemacht [A. **448**, 105 (1926)], daß wir in diesen *grundsätzlich* nichts Neues gegenüber unseren Ausführungen in A. **435**, 106, 114 usw. (1923) erblicken könnten. Diese Bemerkung war lediglich im Hinblick auf einige von M. Bergmann stark betonte Weiterungen der Assoziationstheorie (wie die Aufgabe des Molekülbegriffes in festem Zustand) geschehen, die für die dem Chemiker zugängliche Experimentalbehandlung des Problems nebensächlicher Natur sind [vgl. K. Hess, Naturw. **12**, 1150 4. Abs. (1924); K. Hess, Z. El. Ch. **31**, 318 (1925)]. Durch die starke Betonung dieser Möglichkeit durch M. Bergmann drohte eine Ablenkung von dem der experimentellen Prüfung zugänglichen Kern der Assoziationstheorie, den wir früher [A. **435**, 103—120 (1923)] uns hervorzuheben besonders angelegen sein ließen. M. Bergmann hat die Anmerkung als Prioritätsanspruch ihm gegenüber aufgefaßt [A. **449**, 303 Anm. 1 (1926)]. Wir betonen, daß uns das fernlag. — M. Bergmann meint, in seinen gegen uns gerichteten Bemerkungen in derselben Anmerkung weiter, daß unsere Versuche, „keine eindeutigen experimentellen Beweise“ für die in Frage stehende Assoziationstheorie

Digitized by Google

hydrates und vermutungsweise auch für den Aufbau der anderen sogenannten Polysaccharide entwickelt worden war[1]) und die sich im Verlaufe weiterer Experimentaluntersuchungen als zutreffend erwiesen hat. Diese Theorie hat Bergmann[2]) mit Recht der Pringsheimschen „Polymerisationstheorie" als „Assoziationstheorie" gegenüberstellt. In zwei sehr wesentlichen Punkten stimmt aber M. Bergmann nicht mit uns überein; außer der stark betonten These, daß im festen Zustand die Moleküle zu existieren aufgehört haben[3]), zu der wir bereits Stellung nahmen[4]), findet sich bei M. Bergmann noch eine andere, oft wiederkehrende Behauptung, mit der wir uns auf Grund des bisher vorliegenden Versuchsmaterials durchaus nicht einverstanden erklären möchten. Da die in Frage stehende Behauptung seine Lichohexosanversuche wesentlich berührt, so müssen wir hier darauf eingehen.

Wir selbst waren auf Grund einer recht eingehenden polarimetrischen Studie[5]) über das Verhalten von Cellulose-

---

seien. Auch hierin wollen wir mit dem Autor nicht streiten. Wir können aber nicht verfehlen, der Verwunderung darüber Ausdruck zu geben, daß der Autor dann seine Modellversuche, denen er in puncto „eindeutiger, experimenteller Beweis" offenbar eine größere Bedeutung beimißt, aufgibt, um jetzt Schritt für Schritt sich auf den Weg zu begeben, den wir mit unseren Versuchen an den natürlichen Polysacchariden schon eine ganze Weile beschritten haben. Ich erinnere daran, daß Herr M. Bergmann nach seinen als mißglückt zu bezeichnenden Lichohexosanstudien sich erst an die kryoskopische Untersuchung von Acetaten natürlicher Kohlenhydrate gemacht hat, als von uns an dem Verhalten der Celluloseacetate und des Licheninacetates dieses Verfahren zur Prüfung der Assoziationstheorie als besonders geeignet bezeichnet und eine ausführliche Studie darüber veröffentlicht worden war.

[1]) K. Hess, W. Weltzien u. E. Messmer, A. **435**, 1 (1923); Z. Ang. **36**, 502 (1923) und folgende Abhandlungen.

[2]) A. **445**, 1 (1925).

[3]) Übermolekularer Zustand! man vgl. A. **445**, 6—7, besonders dann A. **449**, 302 und Z. Ang. **38**, 1142 (1925).

[4]) A. **448**, 105 (1926).

[5]) K. Hess u. E. Messmer, A. **435**, 7ff. (1923); K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. **444**, 287 (1925); E. Messmer, Ph. Ch. 1927 (im Druck).

Digitized by Google

präparaten mit sehr verschiedenen kolloidchemischen Eigenschaften in Kupferoxydammoniaklösungen zu der Folgerung gekommen, daß die *chemischen* Eigenschaften, für die wir zumal bei den Kohlenhydraten den Drehwert immer als die empfindlichste Äußerung zu betrachten gewohnt sind, hier *unabhängig* von den *kolloiden* Eigenschaften, beispielsweise von der für die Teilchengröße als maßgebend geltenden Viscosität ist. Im besonderen wurde die chemische Massenbeziehung zwischen Kupfer und Cellulose in Schweizerlösungen, für die eine um 100 Proc. verschiedene Viscosität galt, als streng identisch nachgewiesen.

M. Bergmann stellt nun als Grundsatz auf, „daß jeder[1]) Verschiedenheit zweier Stoffe eine Verschiedenheit ihrer Struktur oder Konfiguration parallel gehen müsse". Unsere angeführten Versuche zeigen, daß dies *nicht* nötig ist.

Wir wollen nicht bestreiten, daß wir zukünftig auch einmal *jede* stoffliche Änderung in ein passendes Formelbild bringen können. Wir wollen nicht bestreiten, sondern recht sehr wünschen, daß es schließlich durch Verfeinerung unserer Methoden auch gelingen könnte, z. B. für die krystallisierte Glucose eine andere Formel aufzustellen, als für die in organischen Flüssigkeiten im kolloidalen Zustand beständige.[2]) Vorläufig betrachten wir aber beide Formen trotz ihrer stofflichen Verschiedenheit in chemischer Hinsicht noch als Glucose, und bezeichnen diese Formen höchstens als verschiedene physikalische Zustandsformen.

Vorläufig und das mag noch eine Weile so bleiben, wo wir eben anfangen, auf dem hier in Frage stehenden Gebiete mit dem gröbsten aufzuräumen, sollte zu empfehlen sein, an die Versuchsobjekte mit wesentlich näher liegenden Aufgaben heranzutreten. Man sollte in Fällen, wo eine Drehwertsdifferenz von $-15^0$ bei amorphen Präparaten besteht, von denen das eine durch Erhitzen des anderen auf $240^0$ hervorgegangen ist, zunächst wie auch sonst üblich, an die Möglichkeit von Verunreinigungen denken, und sich bei verschiedenen äußeren Eigenschaften der Stoffe der alten Erfahrung organischen Arbeitens erinnern, daß unter Umständen Verunreinigungen, die äußeren Eigenschaften einer Substanz bis zur Unkenntlichkeit verzerren können. Dann kann der oben angeführte Satz aus Bergmanns Lichohexosanarbeit, der durch den Drehwertsunterschied von Triacetyllichohexosan und Triacetyllichenin eine experimentelle Begründung erfahren sollte, noch eine Weile zurückgestellt bleiben. Man wird dem Autor schwerlich folgen können, solange er seine besonderen theoretischen Erörte-

[1]) Von uns durch Fettdruck hervorgehoben.
[2]) P. P. von Weimarn, Koll. Z. 36, 118 (1924).

Digitized by Google

rungen über den kolloiden Zustand der hier in Frage stehenden Kohlenhydrate an derartig zweifelhaften Präparaten begründet, und diese Präparate gar als ein zum Studium „vorzügliches“[1]) Material empfiehlt, an dem er vor seinen Untersuchungen über das Inulin[2]) „Problematik und Handwerkszeug“ sichergestellt[3]) zu haben glaubte.

Wir benutzen die Gelegenheit, um im Versuchsteil die schon seit längerer Zeit von Herrn Dr. Ernst Messmer an unseren bisher reinsten Licheninpräparaten durchgeführten polarimetrischen Messungen in Kupferamminlösung wiederzugeben. Diese Präparate entsprechen einem Acetat vom spezifischen Drehwert $-38$ bis $-39^0$, also noch ein wenig höher als die bisher reinsten Acetatpräparate ($-35$ bis $-36^0$). Diese Versuche haben unverkennbare Andeutungen gegeben, daß selbst solche Licheninpräparate noch nicht chemisch einheitlich sind. Man sollte endlich davon Abstand nehmen, dieses Kohlenhydrat für alle möglichen Reaktionen heranzuziehen[4]), bevor seine chemische Reindarstellung nachweislich gelungen ist.

Mit diesem Ziele bleiben wir beschäftigt.

## Versuche.

### Lichenindarstellung.

Zur Gewinnung von Lichenin aus cetraria islandica befolgt man im allgemeinen die Vorschrift, die bereits vor 40 Jahren in allen wesentlichen Einzelheiten von M. Hönig und St. Schubert[5]) angegeben worden ist. Wir haben gefunden, daß man die Heißwasserextraktion nach dem Entfernen der Gerbstoffe mit Pottaschelösung wesentlich abkürzen kann, wenn man das Material vor dieser Extraktion einer aufeinander folgenden Behandlung von Chlorwasser und 2-proc. Natriumsulfitlösung unterwirft. Nach diesem Aufschluß wird die Flechte durch eine einmalige mehrstündige Kochung mit Wasser an Lichenin nahezu erschöpft, wozu sonst oftmalig wiederholte lang andauernde Kochungen

[1]) A. **448**, 80 (1926).

[2]) Bezüglich der Bergmannschen Inulinarbeit vgl. Hess u. Stahn, A. **455**, 104 (1927).

[3]) Vortrag Düsseldorf, B. **59**, 2977—2978 (1926).

[4]) Auch die Karrerschen Versuche über den enzymatischen Abbau von Lichenin [vgl. Helv. chim. acta **6**, 800 (1923); **7**, 144, 154 (1924)] mit den daran angeknüpften Folgerungen dürften hiervon nicht unberührt bleiben.

[5]) M. **8**, 453 (1887); A. Ulander u. B. Tollens, B. **39**, 402 (1906).

Digitized by Google

notwendig sind. Wir haben festgestellt, daß das so bereitete Lichenin dem unmittelbar der Flechte entzogenen an Güte *nicht* nachsteht. Auch ist Chlordioxyd hier nicht von Vorteil, wenngleich es dasselbe leistet; die Chlorbehandlung ist einfacher.

Für Laboratoriumsversuche empfiehlt es sich, nicht mehr wie 300 g Flechte auf einmal zu verarbeiten. 300 g käufliche[1]) Flechte (lufttrocken) werden zur Entfernung der Gerbstoffe dreimal je 24 Stunden mit 6 Litern 2-proc. Pottaschelösung bei Raumtemperatur extrahiert. Nach dem gründlichen Wässern wird die sorgfältig verlesene Ware im Kolben mit Wasser überdeckt und während 4 Stunden ein mittelkräftiger Chlorstrom eingeleitet. Das völlig gebleichte Material wird nach dem Wässern und Abpressen mit 2-proc. Natriumsulfitlösung überdeckt, und nach 24stündiger Einwirkung 15 Stunden mit fließendem Wasser gespült. Durch eine einmalige 6stündige Kochung des abgepreßten Materials mit 4 Litern Wasser wird der wesentliche Licheningehalt entzogen. Wir haben nach dem Kolieren das zurückbleibende Gut zur Gewinnung des ihm noch anhaftenden Lichenins noch einmal 3 Stunden mit 4 Litern abgekocht.

Zur Abtrennung der Mutterlauge von den nach dem Abkühlen abgesetzten Gallertmassen wurden die vereinigten Extrakte ohne weiteres möglichst vollständig ausgefroren. Nach dem Auftauen ist das Lichenin gut sedimentierbar geworden und wird von der braunen Mutterlauge abzentrifugiert. Nach dem Absetzen wird das Lichenin so lange auf der Zentrifuge mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Jodjodkaliumlösung keine Blaufärbung mehr gibt.[2]) Dann wird das Wasser mit Alkohol und dieser schließlich mit Äther verdrängt. Nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure ist das Lichenin ein graubraunes, lockeres Pulver. Die Ausbeute an Trockensubstanz, bezogen auf lufttrockene Flechte, schwankte zwischen 18 und 25 Proc.

Völlig analog verlief der Aufschluß mit Chlordioxyd. Wir behandelten die Flechte so lange mit $2\,^1/_2$-proc. Chlordioxydlösung[3]) bis davon nichts mehr verbraucht wurde, legten in $2\,^1/_2$-proc. Sulfitlösung ein, und extrahierten nach dem guten Auswaschen mit siedendem Wasser usw. Bei dem einen Versuch, den wir so ausführten, war die Licheninausbeute noch etwas höher wie oben (29 Proc.). Das Präparat zeigte dieselben Eigenschaften wie das durch den Chloraufschluß gewonnene.

---

[1]) Die von einer größeren Anzahl verschiedener Firmen bezogenen Drogen verhielten sich in bezug auf die Licheningewinnung vollständig gleichartig.

[2]) Diese Probe wird zweckmäßig so ausgeführt, daß dem Waschwasser in einer großen Porzellanschale mehrere Kubikzentimeter einer $^1/_2$-proc. J-JK-Lösung zugesetzt werden; solange sich gegen das weiße Porzellan noch eine dunkle Wolke oder auch nur eine leise Andeutung davon abhebt, muß weiter gewaschen werden.

[3]) E. Schmidt u. Mitarbeiter, B. **54**, 1860 (1921); **56**, 23 (1923).



Digitized by Google

*Reinigung.*

Man kann diese Rohlicheninpräparate wie üblich durch Umlösen aus heißem Wasser (filtrieren)[1]) etwas hellfarbiger bekommen. Eine erschöpfende Reinigung findet dabei aber nicht statt, wenigstens nicht nach einer normalen Anzahl von Umfällungen. Wir haben dies durch den Drehwert der Präparate in Kupferamminlösung nach dem Vorbild unserer Celluloseuntersuchungen verfolgt. Der Drehwert der wie oben erhaltenen Rohlicheninpräparate betrug $\alpha_{4\,3\,5,8}^{2\,0} = -1{,}75°$.[2]) Der Drehwert von aus Wasser 3—4mal umgefällten Präparaten (nach 1. Umfällung filtrieren) war $\alpha^{20} = -2{,}04°$.

Eine wesentlich wirksamere Reinigung erzielt man durch Umfällung des Rohlichenins aus *alkalischen* Lösungen. Wir haben drei verschiedene Verfahren benutzt, von denen jedes unter entsprechenden Umständen Vorteil bieten kann.

1. *Aus sodaalkalischer Lösung.* Das Rohlichenin wurde mit der etwa 70fachen Menge kaltem Wasser und so viel Natronlauge versetzt, daß eben in der Kälte Lösung eintrat. Nach dem Filtrieren der Lösung wurde Kohlensäure bis zur Entfärbung von Phenolphtalein zugesetzt und dann bis zur Rötung des Indicators konzentrierte Sodalösung. Nach dem Ausfrieren hinterließ die Lösung das Lichenin als weißes, gut filtrierbares Pulver, das mit Alkohol und Äther entwässert wurde. Die Operation wird eventuell 1—2mal wiederholt. Der Drehwert in Kupferlösung war unter den oben angegebenen Bedingungen $\alpha^{20} = -2{,}25°$. Unten wird gezeigt, daß dieser Drehwert noch nicht den bisher reinsten Präparaten entspricht, die $-2{,}33$ bis $-2{,}35°$ drehen. Immerhin sind die nach der Sodamethode gereinigten Präparate schon gut brauchbar, und übertreffen alle Licheninpräparate, die bisher durch die übliche Umfällung aus heißem Wasser erhalten worden sind.

2. *Aus alkaliammoniakalischer Lösung mit konzentriertem Alkali.* 25 g Rohlichenin wurden in 500 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 10 ccm 33-proc. Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde von unlöslichen An-

[1]) Unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Hönig u. Schubert, M. 8, 454 (1887); möglichst verdünnte Lösungen filtrieren!

[2]) 4 mg Mol $C_6H_{10}O_5$, 10 mg Mol $Cu(OH)_2$, 20 mg Mol NaOH und 1000 mg Mol $NH_3$ in 100 ccm Lösung.

Digitized by Google

teilen durch Filtrieren oder Zentrifugieren getrennt, mit Ammoniakgas unter guter Kühlung gesättigt. Auf Zusatz von 50 ccm 33-proc. Natronlauge fiel dann das Lichenin aus, wahrscheinlich in Form einer Alkaliverbindung. Die Fällung wurde durch Zentrifugieren abgeschieden, in kaltem Wasser gelöst, und noch zweimal daraus in gleicher Weise abgeschieden. Zuletzt wurde die Fällung in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Essigsäure schwach angesäuert. Nach dem vollständigen Ausfrieren und Auftauen gewannen wir das Lichenin als ein völlig weißes Pulver, das auf der Nutsche gründlich gewaschen und durch Alkohol–Äther entwässert wurde. Die Ausbeute an Reinlichenin betrug nur 50—60 Proc. des Rohlichenins; wir nahmen aber diesen Substanzverlust gern mit in Kauf, weil im Falle der Mischnatur des Lichenins die Wahrscheinlichkeit für eine Entmischung in dem Sinne gegeben war, daß leichter lösliche Anteile in den stark alkalischen Lösungen verblieben. So gereinigte Licheninpräparate zeigten den nach 1. gereinigten Präparaten nahekommende Drehwerte: $\alpha^{20} = -2{,}17$ bis $-2{,}24^0$. In diesem Reinheitszustande entsprechen die Präparate Acetaten vom Drehwert $[\alpha]_D = -35$ bis $-36^0$ (Chloroform).

3. *Über die Kupferalkaliverbindung.* 2,0 g Lichenin, das nach der Sodamethode vorgereinigt war ($\alpha^{20} = -2{,}25^0$) wurden mit 2,5 g $Cu(OH)_2$ zu 220 ccm einer 10 n-Ammoniaklösung gelöst und mit 17 ccm einer 38-proc. Natronlauge gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wurde auf der Zentrifuge mit 2 n-Natronlauge gewaschen, und von neuem durch Zusatz von 35 ccm einer ammoniakalischen (10 n) Kupferlösung gelöst, die in 100 ccm 1,36 g $Cu(OH)_2$ enthielt. Nach Zusatz von 38-proc. Natronlauge bis zur beginnenden Trübung (25 ccm) wurde zentrifugiert, der Niederschlag mit nicht zuviel Wasser aufgenommen und unter Eiskühlung mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Die Fällung des Lichenins wurde durch Zusatz einer geringen Menge Alkohol begünstigt, das Lichenin abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, und dieses durch Alkohol–Äther verdrängt. Das schneeweiße Präparat ist aschefrei und zeigte $\alpha^{22}_{435,8} = -2{,}35^0$. Ausbeute 1,2 g. Eine nochmalige Behand-



Digitized by Google

lung in der angegebenen Weise bei *fraktionierter*[1]) Fällung der Kupferverbindung mit Alkali ergab keine wesentliche Änderung des Drehwertes der Fraktionen: 6,8 g Lichenin von $\alpha^{22} = -2{,}34^0$ ergaben Fraktionen: 1. 3,1 g von $\alpha^{22} = -2{,}33^0$ und 2. 1,2 g von $\alpha^{22} = -2{,}33^0$. Mehrfach noch in dieser Weise durchgeführte Fällungen haben diesen bisher konstanten *maximalen Drehwert von* $= -2{,}33^0$ *bis* $= -2{,}35^0$ *bestätigt.* Ob es der endgültige Drehwert ist, bleibt abzuwarten.

0,1132 g Subst.: 0,1851 g $CO_2$, 0,0594 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 44,60 | „ 5,86. |

Drehwert in 2n-NaOH $[\alpha]_D^{\frac{1}{2}0} = (100 \cdot 0{,}09) : (1 \cdot 1{,}078) = +8{,}33^0$.

0,2021 g Subst. gaben nach Allihn[2]) 0,0022 g Cu, d. h. also praktisch nicht reduzierend.

## Polarimetrische Untersuchung von Lichenin in Kupferlösung;

von *E. Messmer.*

Genau wie es für die Cellulose beschrieben worden ist[3]), haben wir das gereinigte Lichenin polarimetrisch auch noch etwas ausführlicher untersucht. Dabei sind unverkennbare Andeutungen aufgetreten, aus denen hervorgeht, daß auch die gereinigten Präparate wahrscheinlich noch nicht chemisch rein sind. Das Lichenin schien für die polarimetrische Untersuchung mit dem Ziel einer Bestimmung seiner Molekülgröße[4]) besonders gut geeignet, weil es darin 1. hohe Drehwerte hat ($^2/_3$ von dem Drehwert der Cellulose), 2. weil in Abwesenheit von Kupfer der Drehwert sehr gering ist, so daß man ohne weiteres aus den

[1]) Zweckmäßig dadurch, daß man nur so viel Alkali zusetzt, bis eine Probe beim Erwärmen Fällung zeigt; beim Stehen bei Raumtemperatur erfolgt dann bald die Fällung einer ersten Fraktion, nach deren Abzentrifugieren man auf Zusatz von weiterem Alkali eine zweite Fraktion gewinnt. Setzt man zuviel Alkali zu, so fällt schnell das gesamte Kohlenhydrat aus.

[2]) J. pr. 22, 56 (1880).

[3]) K. Hess u. E. Messmer, A. 435, 7 (1923).

[4]) Vgl. dazu auch E. Messmer, Ph. Ch. im Druck (1927).

Digitized by Google

Drehwerten der Kupferlösung auf die Konzentration der Komplexverbindung schließen kann, und 3. weil die Löslichkeit von Lichenin so groß ist, daß man im Gegensatz zur Cellulose hier Lösungen in jedem gewünschten Verhältnis herstellen kann. Die genauere Prüfung hat ergeben, daß Lichenin sich der Cellulose recht ähnlich verhält. Indessen ist das Äquivalenzverhältnis des Lichenins zum Kupfer noch nicht sicher erkennbar, und daher die rechnerische Auswertung bisher unmöglich gewesen.

Die Untersuchung des *Alkalieinflusses* auf den Drehwert der ammoniakalischen Lichenin–Kupferlösungen ergab, daß genau wie bei Cellulose der Drehwert auf Alkalizusatz bis zum Gehalt von etwa 20 mg Mole NaOH in 100 ccm erheblich ansteigt; dann fällt der Drehwert mit weitersteigendem Alkaligehalt bis etwa bei 50 mg Molen (bei Kupferüberschuß erst später) Fällung einer Kupfer–Alkaliverbindung (analog der Normannverbindung bei der Cellulose) erfolgt.

| mg-Mole $C_6H_{10}O_5$ | 4,00 | 6,00 | 8,00 |
|---|---|---|---|
| mg-Mole Cu | 8,00 | 5,675 | 3,785 |
| mg-Mole NaOH | $-\alpha^{15}$ [1]) | $-\alpha^{14}$ | $-\alpha^{18}$ |
| 0 | 2,09 | 2,635 | 1,905 |
| 10 | 2,18 | 3,01 | 2,60 |
| 15 | 2,19 | 3,035 | 2,63 |
| 20 | 2,18 | 3,065 | 2,64 |
| 25 | 2,17 | 3,04 | 2,63 |
| 30 | 2,16 | 3,025 | 2,61 |
| 40 | 2,13 | 2,96 | 2,56 |
| 50 | 2,09 | — | beginn. Fällung |
| 60 | — | 2,81 | — |
| 70 | — | 2,74 | — |
| 80 | 1,965 | beginn. Fällung | — |

[1]) Den Temperatureinfluß haben wir beim Lichenin noch nicht so genau untersucht wie bei der Cellulose. Er ist auch beim Lichenin nicht groß und fällt mit steigender Temperatur. Annäherungsweise beträgt er für 1° in dem für unsere Messungen in Frage kommenden Temperaturbereich 0,005°.

Digitized by Google

Wir haben alle weiteren Drehwerte bei einem Alkaligehalt von 20 mg-Mol NaOH in 100 ccm Lösung ausgeführt. Die *Äquivalenzprobe* ergab folgendes Bild:

| mg-Mole Cu | mg-Mole $C_6H_{10}O_5$ | $\alpha^{23}$ |
|---|---|---|
| 7,6 | 2,4 | − 1,35 |
| 6 | 4 | − 2,13 |
| 5,4 | 4,6 | − 2,31 |
| 5 | 5 | − 2,42 |
| 4,6 | 5,4 | − 2,47 |
| 4 | 6 | − 2,43 |
| 2,4 | 7,6 | − 1,70 |
| 0 | 10 | + 0,09 |

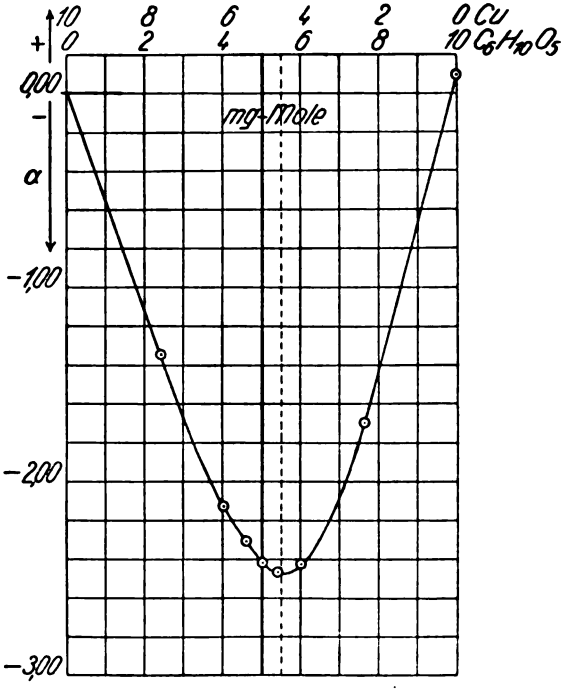



Fig. 1. Äquivalenzprobe von Lichenin in Kupferamminlösung.

Man sieht ohne weiteres (vgl. auch Fig. 1), daß nur eine einzige Komplexverbindung in Frage kommt. Das

Digitized by Google

Drehwertsmaximum, das hier direkt dem Konzentrationsmaximum des Lichenin–Kupferkomplexes entspricht, liegt etwa bei dem Verhältnis $9\,Cu : 10\,C_6H_{10}O_5$. Ein derartiges Äquivalenzverhältnis ist sehr unwahrscheinlich. Näher liegt die Annahme, daß das Licheninpräparat trotz der vorstehend angegebenen Fraktionierungen noch keine einheitliche Substanz ist, und daß die komplexbildende Licheninsubstanz mit Kupfer im Verhältnis 1:1 reagiert, während in den bisherigen Präparaten noch Fremdsubstanzen enthalten sind, die mit Kupfer gar nicht oder anders reagieren. Es sei bemerkt, daß die Abweichung der Äquivalenz von der erwarteten (1:1) nicht zufällig ist, sondern bei zahlreichen Präparaten immer wieder festgestellt werden mußte.

Dieselben Folgerungen ergeben sich aus den Messungsreihen, bei denen der Kupfergehalt bzw. der Kohlenhydratgehalt allein variiert wurde, und die in Fig. 2 und der folgenden Tabelle wiedergegeben sind:

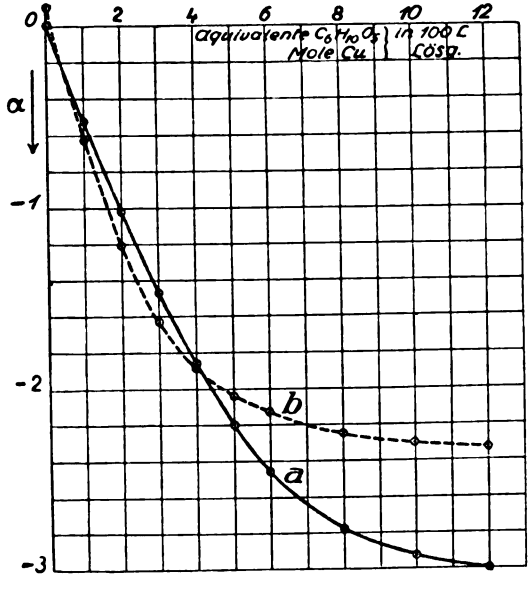



Fig. 2. Drehwertskurven von Lichenin in Kupferammin: a) bei konstantem Kupfer- und wechselndem Licheningehalt, b) bei konstantem Lichenin- und wechselndem Kupfergehalt.

Digitized by Google

| 4,00 mg-Mole $C_6H_{10}O_5$ | | 4,00 mg-Mole Cu | |
|---|---|---|---|
| mg-Mole Cu | $\alpha^{20}$ | mg-Mole $C_6H_{10}O_5$ | $\alpha^{20}$ |
| 0 | +0,045 | | |
| 1 | −0,635 | 1 | −0,525 |
| 2 | −1,21 | 2 | −1,03 |
| 3 | −1,625 | 3 | −1,465 |
| 4 | −1,89 | 4 | −1,86 |
| 5 | −2,04 | 5 | −2,205 |
| 6 | −2,125 | 6 | −2,46 |
| 8 | −2,25 | 8 | −2,78 |
| 10 | −2,305 | 10 | −2,93 |
| 12 | −2,34 | 12 | −3,005 |

Bei der Äquivalenz 1 Cu : 1 $C_6H_{10}O_5$ müßten beide Reihen bei großem Überschuß der einen Komponente annähernd dem gleichen Enddrehwert zustreben. Das ist nicht der Fall. Der Endwert der Reihe mit wechselndem Kupfergehalt (Kurve *b* Fig. 2) ist höchstens 2,4°, während die Reihe mit wechselndem Licheningehalt (Kurve *a* Fig. 2) über 3,0° hinausreicht.

## Triacetyl-lichenin.

*Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure.* In unserer II. Mitteilung über Lichenin[1]) haben wir die Darstellung des Esters mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure kurz beschrieben.[2]) Die zunächst anfallenden Präparate drehen in Chloroform um etwa − 18 bis − 24°. Verhältnismäßig niedere Drehwerte werden nach dieser Methode auch dann erhalten, wenn man von den gereinigten Licheninpräparaten ausgeht. Das hat seine Ursache darin, daß das Lichenin bei dieser Behandlung chemisch zum Teil weiter verändert wird, unter Bildung von Acetolysenprodukten. Um auf diesem Wege zu einem davon freien Acetat zu kommen, muß man die anfallenden Rohacetate unbedingt einer mehrmals wiederholten fraktionierten Fällung, z. B.

[1]) K. Hess u. G. Schultze, A. 448, 118 (1926).

[2]) Die Licheninpräparate sind mit einem Flüssigkeitsgehalt von 6—8 Proc. $H_2O$ zu verwenden; feuchtere Präparate liefern Rohacetate mit niederen Drehwerten.

Digitized by Google

aus Aceton mit Äther, unterwerfen. Dabei teilt sich das Präparat bald in eine Anzahl teils niedriger, teils höher drehender Fraktionen auf, ganz ähnlich wie das unten für das von Bergmann irrtümlicherweise als chemisch einheitlich angesehene Lichohexosanacetat näher beschrieben ist. Die über $-25^0$ drehenden Fraktionen werden zusammengefaßt und nochmals aus einer 50-proc. Mischung Benzol–Methylalkohol fraktioniert. Dabei wird bei $50^0$ gelöst und die beim langsamen Abkühlen ausfallenden Anteile fraktioniert aufgefangen. Wird die Operation mehrmals wiederholt, so erhält man bald den überwiegenden Anteil in Höhe von $-35$ bis $-36^0$ drehend.[1]) Durch fortgesetzte systematische Fraktionierung kann man mit dem Drehwert sogar noch etwas höher kommen, nämlich schließlich bis auf $-38$ bis $-39^0$.

Das Triacetyllichenin, dessen Analyse bereits früher angegeben ist, löst sich spielend in Chloroform, Aceton[2]), Essigester, Pyridin, schwer löslich ist es in Methanol und Alkohol, nahezu unlöslich in Äther und Petroläther.

*Essigsäureanhydrid und Schwefeldioxyd–Chlor.* 4,09 g Lichenin (trocken) wurden mit 25 ccm reinem Eisessig (99,76 Proc.) nach L. W. Barnett[3]) $^1/_4$ Minute mit einem trocknen Chlorgasstrom behandelt, dann eine $^1/_2$ Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen und nach Zusatz von 30 ccm Anhydrid $^1/_2$ Minute mit trocknem Schwefligsäuregas behandelt. Nach 12stündigem Erwärmen auf $65^0$ ist der größte Teil in Lösung gegangen. Vom Ungelösten wird

[1]) Nur die Unterlassung dieser Fraktionierung, auf die wir ausdrücklich [A. 448, 119 (1926)] hingewiesen haben, kann die Ursache sein, daß die Herren Pringsheim und Mitarbeiter [A. 450, 258 (1926)] den Drehwert von $-20^0$ für das nach dieser Methode dargestellte Licheninacetat angeben und unserem Drehwert gegenüber noch ausdrücklich aufrechterhalten. Auch der Drehwert von $[\alpha]_D^{19} = -23{,}8^0$, den P. Karrer und B. Joos [Bio. Z. 136, 538 (1923)] angeben, kann nur auf die ungenügende Reinigung des Präparates zurückgeführt werden.

[2]) Die Angabe von P. Karrer und B. Joos, a. a. O. 540, daß Acetyllichenin in Aceton fast unlöslich sei, ist unrichtig.

[3]) Soc. Chem. Ind. 40, 8 (1921).

Digitized by Google

abgetrennt, die Lösung in Wasser gegossen. Das mit Wasser gut gewaschene Acetat ist unter Berücksichtigung des unangegriffenen Lichenins[1]) in nahezu quantitativer Ausbeute entstanden. $[\alpha]_D^{18} = -27{,}9^0$. Nach Aufnahme in Aceton und fraktioniertem Fällen mit Äther kommt man bald zu einem bei $-35{,}8^0$ drehenden Präparat. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie bei der vorangehenden Darstellungsmethode.

0,2618 g Subst. verbrauchten 45,05 ccm etwa $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06067$).[2]) Ber. für Triacetat 62,53. Gef. 62,67. Es besteht wohl kein Zweifel, daß dieses Präparat durch weitere Fraktionierung ebenfalls auf den Drehwert $-38$ bis $-39^0$ gebracht werden kann.

*Essigsäureanhydrid–Pyridin.* Man spart die Fraktionierung, benötigt dafür aber eine wesentlich längere Reaktionsdauer, wenn man die Licheninpräparate mit diesem Reagens (2 Teile Anhydrid, 3 Teile Pyridin) bei 50—60° acetyliert. Man erhält dann bei Anwendung guter Licheninpräparate ohne weitere Fraktionierung Triacetatpräparate von entsprechend hohem Drehwert.

0,1404 g Subst.: 24,0 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$).

Ber. 62,52 Proc., Gef. 62,26 Proc. $CH_3COOH$.

$[\alpha]_D^{19} = (100 \cdot 0{,}31) : (1 \cdot 0{,}878) = -35{,}31^0$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{19} = (100 \cdot 0{,}25) : (1 \cdot 1{,}782) = -14{,}04^0$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}18) : (1 \cdot 1{,}774) = -10{,}16^0$ (Essigester).

$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}87) : (1 \cdot 1{,}622) = -53{,}69^0$ (Pyridin).

Das durch Verseifung mit 2n-methylalkoholischer Natronlauge erhaltene Kohlenhydrat zeigte in 2n-NaOH folgenden Drehwert: $[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}10) : (1 \cdot 1{,}161) = +8{,}62^0$.

Dieses Verfahren, dessen wir uns schon vor langer Zeit bedient haben, ist inzwischen auch von Bergmann und Knehe benutzt worden, die dabei den von uns angegebenen Drehwert von $-35$ bis $-36^0$ bestätigten. Reinere Licheninpräparate, die Acetaten vom Drehwert $-38$ bis

---

[1]) Zur Schonung des Präparates haben wir die Acetylierung frühzeitig abgebrochen.

[2]) Acetylbestimmung nach Hess-Weltzien, A. 443, 110 (1925).

Digitized by Google

$-39^0$ entsprechen, haben diese Autoren wohl nicht in den Händen gehabt.

1 g Lichenin (von $\alpha = 2{,}33^0$ in Kupferlösung) wurde mit überschüssigem Pyridin–Essigsäureanhydrid 6 Tage auf 60° unter Turbinieren erhitzt. Das nach der Isolierung erhaltene dunkelfarbene Präparat wurde zur Aufhellung mehrere Male aus heißem Benzol–Methanol umgefällt. Das Licheninacetat zeigte

$$[\alpha]_D^{9} = (100 \cdot 0{,}40) : (1 \cdot 1{,}040) = -38{,}46^0.$$

## Darstellung der Lichohexosanpräparate nach Pringsheim und Bergmann und ihre Reinigung.

Darstellung[1]): 2 g Lichenin (4,74 Proc. $H_2O$, 0,30 Proc. Asche) wurden im Rundkolben mit 25 g Glycerin innerhalb 35° auf 240° erhitzt, wobei die Temperatur 15 Minuten auf 160° angehalten wurde, da hierbei starkes Schäumen eintrat. Während $1^1/_2$ Stunden wurde dann auf 235—240° weiter erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit 500 ccm Alkohol gefällt, die graue Fällung abzentrifugiert, mit 50 ccm Wasser gut durchgeschüttelt, die darin unlöslichen Anteile abzentrifugiert und die klare wäßrige Lösung nach dem Filtrieren mit 500 ccm Alkohol gefällt, wobei ein grauweißes Pulver zurückblieb, das mit Äther nachgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und $P_2O_5$ getrocknet wurde. Ausbeute 0,5 g.

$[\alpha]_D^{9} = (100 \cdot 0{,}315) : (1 \cdot 1{,}036) = +30{,}4^0$ (in 2nNaOH).

$[\alpha]_D^{9} = (100 \cdot 0{,}00) : (1 \cdot 1{,}050) = \pm 0^0$ (in Wasser).

0,2890 g Subst. gaben nach Allihn 0,0334 g Cu, was 0,0175 g Glucose entspricht; die Substanz hat also 6,06 Proc. des Reduktionsvermögens der Glucose.

Wiederholung des Versuches mit 4 g und 8 g Lichenin ergaben unter den von Pringsheim und Bergmann angegebenen Verhältnissen dasselbe Resultat.

Daß es sich indessen um keine einheitlichen Präparate handelt, kann man hier schon leicht feststellen, wenn man die Präparate aus der wäßrigen Lösung mit Alkohol sorgfältig fraktioniert fällt: Die wäßrige Lösung aus einem 4 g Ansatz (100 ccm) des zunächst anfallenden Lichohexosans wurde mit 500 ccm Alkohol gefällt, der Niederschlag (0,6 g, Fraktion 1) abzentrifugiert, und das Filtrat nochmals mit

[1]) Möglichst in Anlehnung an H. Pringsheim u. Mitarbeiter, B. 58, 2139 (1925); H. Pringsheim u. O. Routala, A. 450, 264 (1926); M. Bergmann u. E. Knehe, A. 448, 83 (1926).

Digitized by Google

500 ccm Alkohol gefällt (0,3 g, Fraktion 2). Die von Fraktion 2 abgetrennte Mutterlauge schied nach einigen Tagen noch eine dritte Fraktion (0,1 g) ab. Die drei Fraktionen zeigten folgende Drehwerte in 2n-NaOH:

Fraktion 1: $[\alpha]_D^{9} = (100 \cdot 0{,}34) : (1 \cdot 1{,}08) = + 31{,}5^{0}$.

„ 2: $[\alpha]_D^{8} = (100 \cdot 0{,}26) : (1 \cdot 1{,}024) = + 25{,}7^{0}$.

„ 3: $[\alpha]_D^{9} = (100 \cdot 0{,}21) : (1 \cdot 1{,}160) = + 18{,}1^{0}$.

Unter den angegebenen Bedingungen wird die Ausbeute an „Lichohexosan" in Übereinstimmung mit M. Bergmann zu 25 Proc. d. Th. gefunden.

*Acetylierung*: Hierzu bedienten wir uns der von M. Bergmann[1]) angegebenen Vorschrift. Dabei muß darauf geachtet werden, daß keine vollkommen trocknen Präparate verwandt werden, sondern nur die in Alkohol–Äther entwässerten, da sonst die Acetylierung in 2 Tagen bei 37° nicht beendet ist, sondern bis zu 7 Tagen benötigt. Nach der von Bergmann angegebenen Aufarbeitung und Reinigung (Fällung aus Essigester mit Petroläther und Umlösen des Acetates aus warmem Alkohol) finden wir folgende Eigenschaften:

Präparat von $[\alpha]_D^{9} = + 30{,}4$ in 2n-NaOH ergab ein Acetat von $[\alpha]_D^{9} = (100 \cdot 0{,}20) : (1 \cdot 1{,}000) = - 20^{0}$ (Chloroform).

Präparat von $[\alpha]_D^{9} = + 31{,}5$ in 2n-NaOH ergab ein Acetat von $[\alpha]_D^{9} = (100 \cdot 0{,}37) : (1 \cdot 1{,}556) = - 23{,}8^{0}$ (Chloroform).

Präparat von $[\alpha]_D^{9} = + 25{,}7$ in 2n-NaOH ergab ein Acetat von $[\alpha]_D^{8} = (100 \cdot 0{,}185) : (1 \cdot 1{,}044) = - 17{,}8^{0}$ (Chloroform).

Präparat von $[\alpha]_D^{9} = + 18{,}1$ in 2n-NaOH ergab ein Acetat von $[\alpha]_D^{8} = (100 \cdot 0{,}04) : (1 \cdot 1{,}056) = - 3{,}8^{0}$ (Chloroform).

Das Acetat von $[\alpha]_D^{9} = - 20^{0}$ (Chloroform) haben wir aus Vergleichsgründen noch in Pyridin, Aceton und Essigester polarimetriert und die auf S. 184 angegebenen Drehwerte gefunden. Die Präparate zeigen in Übereinstimmung mit den Angaben von Bergmann[2]) einen Acetylgehalt, der sich dem für ein Triacetylglucosan nähert:

---

[1]) M. Bergmann u. E. Knehe, A. 448, 85 (1926).

[2]) M. Bergmann u. E. Knehe, a. a. O. S. 86.

Digitized by Google

Präparat von $-20^0$ in Chloroform; 0,1406 g Subst.: 24,00 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$), gef. 62,19, ber. 62,52 $CH_3COOH$. Es ist aber ein Irrtum anzunehmen, daß dieser Acetylgehalt immer scharf auf diese Zusammensetzung stimmt. Wir haben Präparate bekommen, deren Darstellung aus demselben Licheninpräparat unter genau denselben Bedingungen erfolgt war, die einen etwas höheren Acetylgehalt zeigen; um das einwandfrei festzustellen, bedarf man allerdings einer sehr exakten Acetylbestimmungsmethode.

0,1303 g Subst. verbrauchten nach der Methode von Hess und Weltzien[1]) 22,90 ccm, etwa $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$).

Ber. 62,51 Proc. Gef. 64,02 Proc. $CH_3COOH$.

Für die weitere Verarbeitung haben wir nur Acetate vom Drehwert $[\alpha]_D = -18$ bis $-20^0$ verwendet.

## Reinigung der Lichohexosanpräparate.

10 g „Lichohexosanacetat" wurden in 1000 ccm absolutem Methanol bei 50—60° gelöst, vom unlöslichen Rückstand (0,2 g) abfiltriert, und die Lösung 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich 6,5 g von $[\alpha]_D^{19} = -24{,}8^0$ (Chloroform)[2]) abgeschieden. Nach Einstellen der Mutterlauge in den Eisschrank (+5°) folgte eine Abscheidung von 0,8 g von $[\alpha]_D^{19} = -12{,}8^0$. In Kältemischung gab das Filtrat davon 0,6 g von $[\alpha]_D^{18} = -9{,}3^0$. Weitere Fällung mit 100 ccm Petroläther gab 1,5 g von $[\alpha]_D^{18} = -9{,}9^0$; nochmaliger Zusatz von 250 ccm lieferten 0,5 g von $[\alpha]_D^{18} = -6{,}7^0$, wonach die Mutterlauge beim Eindunsten einen Rückstand von nur 0,1 g hinterließ.

Die 6,5 g der Fraktion $[\alpha]_D^{19} = -24{,}8^0$ wurden in 100 ccm Aceton gelöst und nacheinander 5mal mit je 100 ccm Äther gefällt. Die hierbei langsam abgeschiedenen

---

[1]) Hess u. Weltzien, A. 443, 110 (1925); vgl. auch A. 435, 64 (1923).

[2]) Auch alle folgenden Drehwerte sind in Chloroform bestimmt worden.

Digitized by Google

Fraktionen zeigten in der Reihenfolge ihrer Fällung folgende Drehwerte:

1. Fraktion: 0,5 g $[\alpha]_D^{18} = -18{,}9°$.
2. „ 1,5 g $[\alpha]_D^{19} = -22{,}9°$.
3. „ 1,4 g $[\alpha]_D^{19} = -16{,}4°$.
4. „ 0,6 g $[\alpha]_D^{20} = -19{,}8°$.
5. „ 2,5 g $[\alpha]_D^{19} = -28{,}9°$.

Fraktion 1, 2 und 4 wurden mit 2,5 g eines neuen Lichohexosanacetates von $[\alpha]_D^{19} = -21{,}1°$ in 500 ccm Methanol bei 50° gelöst. Nach etwa 24 Stunden war 1,5 g von $[\alpha]_D^{19} = -27{,}1°$ ausgefallen, nach weiterem Kühlen im Eisschrank 1,0 g von $[\alpha]_D^{19} = -25{,}0°$. Nach dem Fällen mit 100 ccm Äther wurden zunächst 0,8 g von $[\alpha]_D^{19} = -21{,}9°$, nach weiteren 100 ccm Äther 0,8 g von $[\alpha]_D^{18} = -19{,}9°$, und schließlich nach Zusatz von noch 150 ccm Äther 0,6 g von $[\alpha]_D^{20} = -12{,}5°$ erhalten.

Die bisherigen Fraktionen von $-25°$ bis $-28{,}9°$ (insgesamt 5 g) wurden in 125 ccm Benzol–Methanol 1:1 — die Löslichkeit der Präparate hatte gegenüber dem Rohpräparat schon wesentlich abgenommen — bei 50° gelöst und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei schieden sich 1,5 g von $[\alpha]_D^{19} = -31{,}7°$ ab, dann im Eisschrank 0,9 g von $[\alpha]_D^{20} = -31{,}5°$, dann beim Kühlen auf 0° 0,6 g von von $[\alpha]_D^{0} = -32{,}1°$. Auf Zusatz von 100 ccm Methanol fielen bei Raumtemperatur 0,4 g von $[\alpha]_D^{0} = -24{,}1°$ und schließlich auf Zusatz von 150 ccm noch 1,0 g von $[\alpha]_D^{20} = -17{,}3°$. Die Mutterlauge hinterließ beim vorsichtigen Abdunsten 0,6 g von $[\alpha]_D^{20} = -21{,}7°$.

Die ersten drei Fraktionen mit Drehwerten über 30° (3 g) wurden in 90 ccm Benzol–Methanol (1:1) bei 60° gelöst und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich 0,9 g von $[\alpha]_D^{19} = -34{,}62°$ abgeschieden. Beim Stehen im Eisschrank folgten 1,0 g von $[\alpha]_D^{20} = -35{,}88°$. Die Mutterlauge davon gab auf Zusatz von 300 ccm Petroläther noch 0,9 g von $[\alpha]_D^{19} = -23{,}73°$.

Damit ist praktisch der Drehwert erreicht, den mit uns auch Bergmann für Lichenintriacetat angibt. Die

Digitized by Google

fortgesetzte fraktionierte Fällung dürfte ihn unschwer noch etwas erhöhen, vermutlich mindestens auf den Drehwert, den unsere Licheninacetate zeigen, die aus Lichenin mit einem Kupferdrehwert von $\alpha_{435,8} = -2{,}33$ bis $-2{,}35^0$ nach der Pyridinmethode dargestellt worden sind. Das Präparat mit dem Drehwert von $-35{,}9^0$ wurde noch analysiert.

0,1075 g Subst.: 18,40 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$ ($f = 0{,}06068$).

Ber. 62,51 Proc. Gef. 62,35 Proc. $CH_3COOH$.

Die Drehwerte des Acetates in anderen Lösungsmitteln sind:

$[\alpha]_D^{22^0} = (100 \cdot 0{,}16) : (1 \cdot 1{,}106) = -14{,}46^0$ (Aceton).

$[\alpha]_D^{22^0} = (100 \cdot 0{,}11) : (1 \cdot 1{,}008) = -10{,}89^0$ (Essigester).

$[\alpha]_D^{19} = (100 \cdot 0{,}54) : (1 \cdot 1{,}010) = -53{,}47^0$ (Pyridin).

Der Drehwert des mit 2n-methylalkoholischem NaOH gewonnenen Kohlenhydrates in 2n-NaOH ist: $[\alpha]_D^{22^0} = (100 \cdot 0{,}10) : (1 \cdot 1{,}068) = +8{,}42^0$.

Kupferzahl: 0,1393 g Subst. gaben nach Allihn 0,0014 g Cu, also praktisch nicht reduzierend.

---

# Über krystallisierte Triäthylcellulose;

von *Kurt Hess* und *Alexander Müller*.

(XXVI. Mitteilung[1]) über Cellulose.)

Mit 3 Figuren auf Tafel I.

Nachdem wir in vorangehenden[2]) Arbeiten gezeigt haben, daß sich Cellulose mit Alkali und Dimethylsulfat ohne besondere Schwierigkeit bis zu den für $3\,OCH_3$-Gruppen berechneten Methylgehalt methylieren läßt und nachdem dieser Äther durch den Nachweis seiner Krystallisations-

[1]) XXV. Mitteilung, A. 455, 81 (1927).

[2]) K. Hess u. W. Weltzien, A. 435, 76 (1923); A. 442, 46 (1925); K. Hess u. H. Pichlmayr, A. 450, 29 (1926).

Digitized by Google

fähigkeit erhöhte Bedeutung erlangt hat, haben wir auf Grund dieser Erfahrungen auch unsere früheren Versuche[1]) über die *Äthylierung* der Cellulose wieder aufgenommen. In Anlehnung an die von O. Lèuchs[2]) gegebenen Vorschriften hatten wir die Äthylierung der Cellulose durch Einwirkung von gasförmigem Äthylchlorid im Rührautoklaven auf Alkalicellulose bei 110—120° durchgeführt[3]) und im Durchschnitt eine Äthylaufnahme von etwa $2OC_2H_5$-Gruppen für das $C_6$-Molekül beobachtet. Nach den guten Erfahrungen bei der Äthylierung der Cellobiose[4]) mit Diäthylsulfat und Alkali haben wir dieses Äthylierungsmittel dem nur umständlich zu benutzenden Chloräthyl vorgezogen.

Unter den für die Cellobioseäthylierung erprobten Reaktionsbedingungen (sehr langsame Zugabe des Äthylsulfates bei 50—55°) gelang es im Verlaufe mehrmaliger Wiederholung der Operation in recht guter Ausbeute die Cellulose bis zum theoretischen Gehalt von $3OC_2H_5$-Gruppen zu äthylieren.

Die chemische Reinheit unserer Präparate geht nun auch hier wieder aus einer dem Methyläther nicht nachstehenden Krystallisationsfähigkeit hervor. Läßt man verdünnte Lösungen des Äthyläthers in Benzol langsam abdunsten, so hinterbleibt die Äthylcellulose *zu in Drusen und Büscheln angeordneten feinen Nädelchen* (Fig. 1, 1:74) und (Fig. 2, 1:142), *oder auch in kleinen diskreten Nadeln, die regellos verteilt* (Fig. 3, 1:62), *deutlich mit bloßem Auge erkennbar sind und die sich wegen ihrer Anisotropie besonders gut im Polarisationsmikroskop abheben.*

Scheidet man die Äthylcellulose aus Lösungen, z. B. aus Eisessig, mit Wasser oder mit Alkohol oder aus Pyridin oder Nitrobenzol oder Tetralin mit Alkohol schnell aus, so erscheint sie in weißen Flocken, die im Polarisations-

---

[1]) K. Hess, W. Wittelsbach u. E. Messmer, Z. Ang. **34**, 449 (1921).

[2]) O. Leuchs, D.R.P. 322586 vom 26. 1. 1912.

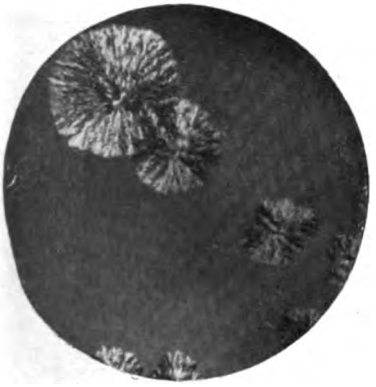
[3]) W. Wittelsbach, Diss. Karlsruhe 1922, S. 114—155 (als Manuskript hinterlegt).

[4]) K. Hess u. G. Salzmann, A. **445**, 111 (1925).

Digitized by Google

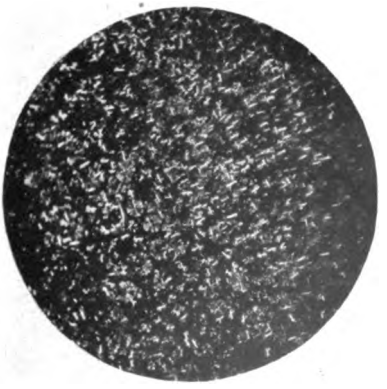
***Kurt Hess* und *Alexander Müller*,**

***Über krystallisierte Triäthylcellulose.***



*1*

*2*



*3*

Digitized by Google

Digitized by Google

mikroskop höchstens nur einzelne Partien winzig kleiner doppelbrechender Körnchen erkennen lassen. Ebenso wie die Trimethylcellulose läßt sich auch die Triäthylcellulose *gallertig* abscheiden und zwar beim Abkühlen aus heißen Lösungen in Amylacetat, Cyclohexanon, Triacetin u. a.

Dunstet man genügend konzentrierte Lösungen z. B. in Chloroform schnell ein, so hinterbleiben zunächst Sirupe, die beim völligen Abdunsten des Lösungsmittels einen *elastischen Film* hinterlassen. Solche Filme sind nicht so elastisch wie die von minder äthylierten Cellulosepräparaten, die beim Umknicken kaum brechen, sondern diese brechen beim scharfen Umknicken. Immerhin scheint es uns recht bemerkenswert zu sein, daß solche krystallisierbaren Präparate unter entsprechenden Umständen einen zusammenhängenden Film hinterlassen.

Wie bei der Trimethylcellulose, so ist auch hier die Krystallisationsfähigkeit unabhängig davon, ob wir von Cellulose A, Viscoseseide oder Kupferseide ausgehen. Wir werden mit besonderem Interesse die Frage prüfen, ob die Krystallisation der Triäthylcellulose aus Naturfasern ebenso gelingt, wie die von Trimethylcellulose aus z. B. Baumwollinters.

Die aus den verschiedenen Cellulosepräparaten gewonnenen Präparate von Triäthylcellulose zeigen außer dem gleichartigen Verhalten bei der Krystallisation auch identische Drehwerte in den verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. S. 212).

Die Drehwerte der Triäthylcellulose sind, verglichen mit denen der Trimethylcellulose, folgende:

| Lösungsmittel | Trimethylcellulose | Triäthylcellulose |
|---|---|---|
| Benzol . . . . | $[\alpha]_D^{20} = -18{,}5$ | $[\alpha]_D^{20} = +26{,}1$ |
| Pyridin . . . | $-5{,}1$ | $+49{,}1$ |
| Chloroform . . | $-4{,}3$ | $+24{,}4$ |
| Eisessig . . . | $-9{,}8$ | $+11{,}5$ |
| Wasser . . . | $[\alpha]_D^{0} = -18{,}4$ | — |

Als besondere Eigentümlichkeit der Triäthylcellulose gegenüber dem niederen homologen Äther fallen die relativ hohen positiven Drehwerte auf. Wir hatten schon durch



Digitized by Google

den Vergleich[1]) der Drehwerte von Heptamethyl-$\beta$-methylcellobiosid mit denen von Hepta-äthyl-$\beta$-äthylcellobiosid erfahren, daß mit Zunahme der Länge der Seitenketten eine Abnahme des negativen Drehwertes, also Zunahme im Sinne $- \rightarrow +$ erfolgt. Für die Triäthylcellulose tritt dies gegenüber der Trimethylcellulose in besonderem Maße hervor.[2])

Während die Trimethylcellulose in kaltem Wasser (0°) spielend löslich ist, und sich beim Erwärmen daraus wieder vollständig abscheidet, ist die Triäthylcellulose in kaltem und warmem Wasser unlöslich. Diese Feststellung hat uns überrascht. Wenn die Ansicht richtig ist, daß die Löslichkeit des Methyläthers in kaltem Wasser durch Bildung eines Hydrates verursacht ist, das beim Erwärmen wieder zerfällt, so zeigt das Verhalten des Äthyläthers, daß für die Hydratbildung nicht allein die O-Brücken des Cellulosemoleküls, sondern maßgebend[3]) der Substituent der OH-Gruppen mitbeteiligt ist.

Bei der jetzt vorliegenden Triäthylcellulose erhebt sich ebenso wie früher für die Methylcellulose die Frage, ob bei ihrer Bildung außer der Substitution der OH-Gruppen noch andere strukturchemische Veränderungen eingetreten sind. Für die Trimethylcellulose ließen wir die Frage zunächst offen und rechneten mit der Möglichkeit von O-Brückenverschiebungen.[4]) Nachdem dann aber die krystallisierten Präparate sich kryoskopisch genau so verhielten, wie die krystallisierten Acetate, deren Verseifungs-

---

[1]) K. Hess u. G. Salzmann, A. **445**, 112 (1925); hier kann der Satz „bei Zunahme der Länge der Seitenkette eine Abnahme des spezifischen Drehwertes" mißverstanden werden; gemeint ist selbstverständlich Abnahme des negativen Drehwertes, also Zunahme im Sinne $- \rightarrow +$.

[2]) Bei den homologen Estern der Kohlenhydrate nimmt der Drehwert mit Zunahme der Länge der Seitenkette von + nach − ab. K. Hess u. E. Messmer, B. **54**, 506, 507 (1921).

[3]) Vgl. dazu unsere früheren Feststellungen über den Einfluß des Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit der glucosidischen Bindung zwischen den Glucoseresten der Cellobiose. K. Hess u. G. Salzmann, A. **445**, 113 (1925).

[4]) Man vgl. K. Hess u. W. Weltzien, A. **435**, 115 (1923); A. **442**, 52, Anm. 1 (1925).

Digitized by Google

produkte mit natürlicher Fasercellulose durch unser sehr zuverlässiges Drehwertsverfahren in Kupferlösung identifiziert wurden, haben wir unsere Bedenken bezüglich der Möglichkeit anderweitiger strukturchemischer Änderungen bei der Cellulosemethylierung zurückgestellt.[1]) Dies kann heute mit um so größerer Sicherheit aufrechterhalten werden, als sich herausgestellt hat, daß in sauren Medien sehr leicht zu Umlagerung neigende O-Brücken von Glucosederivaten[2]) bei den für die Cellulosemethylierung maßgebenden Bedingungen unverändert bleiben.[3]) Aus dem analogen Verhalten von Triäthylcellulose haben wir den Eindruck bekommen, daß das was hier für die Methylcellulose gilt, auch für die Äthylcellulose zutrifft. Endgültiges wird sich sagen lassen, wenn wir die Äthylcellulose auch kryoskopisch geprüft haben, womit wir beschäftigt sind und wenn wir die Hydrolyse zur Triäthylglucose, die wir bereits früher aus den minder äthylierten amorphen Präparaten gewonnen haben[4]), abgeschlossen haben.

## Versuche.

### Darstellung der Triäthylcellulose.

Als Ausgangsmaterial diente „Hydrocellulose" (Cellulose A), die nach Knoevenagel unter den von Hess und Weltzien[5]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln (Kühlung) aus Viscoseseide bereitet worden war, ferner Viscoseseide selbst[6]) und schließlich Kupferseide.[7]) Wir benutzten die früher angegebene[8]) Apparatur. Die jeweils angewandte Menge war 50 g.

---

[1]) A. **450**, 34, 35 (1926).

[2]) Für Mannosederivate liegen die Verhältnisse wahrscheinlich anders. Vgl. J. C. Irvine und Burt, Soc. **125**, 1343 (1925).

[3]) Man vgl. F. Micheel u. K. Hess, A. **449**, 146; **450**, 21 (1926).

[4]) K. Hess, W. Wittelsbach u. E. Messmer, Z. Ang. **34**, 449 (1921); K. Hess u. G. Salzmann, A. **445**, 118 (1925).

[5]) K. Hess u. W. Weltzien, A. **442**, 56, Anm. 2 (1925).

[6]) Charakterisiert durch die Drehwertskurve in Kupferamminlösung, A. **444**, 299, 311, 312 (1925).

[7]) Charakterisiert durch die Drehwertskurve in Kupferamminlösung, A. **444**, 299, 310, 311 (1925).

[8]) K. Hess u. W. Weltzien, A. **435**, 82 (1923).



Digitized by Google

| Äthylierungsstufe | $H_2O$ ccm | NaOH g | Diäthylsulfat ccm | Temp. | Zeit | Erreichter Äthoxylgehalt in % | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 250 | 20 | 65 | 60° | 2h | — | |
| II | — | 50 | — | 20 | 20′ | — | Schäumen [1]) |
| | — | — | 25 | 55 | 1h | — | |
| III | — | 150 | — | 20 | 20′ | — | „ |
| | — | — | 65 | 55 | 2h | — | |
| | Erstmalige Aufarbeitung (vgl. unten) | | | | | | |
| IV | 200 | 200 | 65 | 55° | 4h | 40,2 | Schäumen [1]) |
| | Zweitmalige Aufarbeitung | | | | | | |
| V | 150 | 250 | 40 | 50° | 3h | 47,5 | |
| | Drittmalige Aufarbeitung | | | | | | |
| VI | 150 | 200 | 40 | 55° | 6h | 53,7 | |
| | Viertmalige Aufarbeitung | | | | | | |
| VII | 150 | 200 | 40 | 55° | 4h | 55,2 | |
| | Endgültige Aufarbeitung | | | | | | |

Bei der Aufarbeitung der I.—V. Äthylierung wurde der Kolbeninhalt auf eine mit einem Koliertuch belegte Porzellan-Heizmantelnutsche gegossen, mit der Mutterlauge nachgespült und möglichst trocken gesaugt. Bei diesen Äthylierungsstufen wurde das Nachwaschen mit heißem Wasser vermieden, weil in diesen Stadium das Filtrieren äußerst langsam erfolgt. Erst von der VI. Äthylierungsstufe haben wir den trocken gesaugten Nutschenrückstand mit heißem Wasser ausgiebig gewaschen, bis die Alkalisalze zum allergrößten Teil ausgewaschen waren. Hierfür die Heizmantelnutsche zu benutzen, ist wegen der an Alkali und Salzen hochkonzentrierten Mutterlauge empfehlenswert. Nach der VII. Äthylierung ließ sich die Äthylcellulose anstandslos bis zum völligen Verschwinden der Alkalireaktion auswaschen.

[1]) Bei der Äthylierung der Viscoseseide tritt starkes Schäumen in den Stufen II—IV auf, welches sich durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser mäßigen läßt [vgl. A. 442, 54 (1925)]. Bei Kupferseide und Cellulose A war das Schäumen mäßiger und erforderte keine besondere Aufmerksamkeit.

Digitized by Google

Die gewonnenen Rohpräparate enthalten den für 3 Äthoxylgruppen berechneten Äthylgehalt.

| Triäthylcellulose aus | Cellulose A | Viscoseseide | Kupferseide |
|---|---|---|---|
| Proc. $OC_2H_5$ (ber. 54,87) | 55,27 | 55,20 | 54,90 |
| Ausbeute in Proc. d. Th. | 73 | 64 | 84 |

Unter dem Mikroskop zeigen die Präparate mehr oder weniger noch die Form der ursprünglichen Präparate. Bei der Cellulose A und der Kupferseide ist die ursprüngliche Faser- bzw. Fadenform am weitesten verschwunden. Diese Präparate erscheinen unter dem Polarisationsmikroskop meist nahezu als amorphe Pulver.

*Reinigung*: Die Rohpräparate wurden nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure in etwa der 10fachen Menge Eisessig gelöst, durch ein Faltenfilter filtriert, das Filtrat mit dem gleichen Volumen Methanol verdünnt und die Lösung im dünnen Strahl unter Turbinieren in eisgekühltes Wasser einlaufen gelassen. Der sich gut abscheidende weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und im Exsiccator getrocknet. Im allgemeinen sind die Präparate nach dieser Behandlung chemisch rein. Sind sie noch nicht ganz weiß, so hat sich eine Ausschüttelung auf der Schüttelmaschine mit Methanol als vorteilhaft erwiesen, indem dabei die färbenden Bestandteile (im übrigen nur sehr geringe Mengen) vom Lösungsmittel aufgenommen werden und die Äthylcellulose völlig farblos zurückbleibt.[1]) Eine Drehwertsänderung vor und nach dieser Behandlung haben wir nicht beobachtet.

Bei der Umfällung aus Eisessig verminderte sich die Ausbeute etwa um 10—15 Proc. Indessen rührt dieser Verlust nicht ausschließlich von der Beseitigung von Verunreinigungen her, sondern im wesentlichen von Substanzverlusten während des Filtrierens, indem dabei auf dem Filter sich Substanz abscheidet, durch deren weitere Auf-

[1]) Eine Ausnahme bildet manchmal die Äthylcellulose aus Viscoseseide, da aus dieser die färbenden Verunreinigungen, die vermutlich noch von der Viscoselösung herrühren, von dem Methanol nicht aufgenommen werden. Das Präparat hat dadurch eine etwas gelbliche Farbe, die aber im übrigen bei der Krystallisation nicht stört.

Digitized by Google

arbeitung sich die Ausbeute an Reinsubstanz unzweifelhaft noch erhöhen lassen wird. Der Drehwert der Präparate nach der Umfällung aus Eisessiglösung hat sich gegenüber dem Drehwert der Rohpräparate praktisch nicht geändert.

*Triäthylcellulose aus Cellulose A.*

0,1246 g Subst. (getrocknet bei 100°, 16 mm): 0,2668 g $CO_2$, 0,0998 g $H_2O$. — 0,1341 g Subst.: 0,3832 g AgJ (Zeiselbestimmung; in Bombenrohr gespalten.[1])

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{22}O_5$ (246,18) | Ber. | C 58,47 | H 9,01 | $OC_2H_5$ | 54,87 |
| | Gef. | „ 58,53 | „ 8,87 | „ | 54,82. |

$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}22) : (2 \cdot 0{,}4770 \cdot 0{,}881) = + 26{,}1°$ (in Benzol).
$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}42) : (2 \cdot 0{,}4338 \cdot 0{,}0984) = + 49{,}1°$ (in Pyridin).
$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}1075) : (2 \cdot 0{,}4336 \cdot 1{,}046) = + 11{,}5°$ (in Eisessig).
$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}32) : (2 \cdot 0{,}4470 \cdot 1{,}470) = + 24{,}4°$ (in Chloroform).

Schmelzp. 245°, Sintern ab 230°.

*Triäthylcellulose aus Viscoseseide.*

0,1128 g Subst. (getrocknet bei 100°, 16 mm): 0,2416 g $CO_2$, 0,0860 g $H_2O$. — 0,0990 g Subst.: 0,2826 g AgJ (Zeiselbestimmung wie oben).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{22}O_5$ (246,18) | Ber. | C 58,47 | H 9,01 | $OC_2H_5$ | 54,87 |
| | Gef. | „ 58,42 | „ 8,53 | „ | 54,76. |

$[\alpha]_D^{17} = (100 \cdot 0{,}325) : (2 \cdot 0{,}7056 \cdot 0{,}889) = + 26{,}1°$ (in Benzol).
$[\alpha]_D^{19} = (100 \cdot 0{,}405) : (2 \cdot 0{,}4188 \cdot 0{,}987) = + 49{,}3°$ (in Pyridin).
$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}11) : (2 \cdot 0{,}4658 \cdot 1{,}052) = + 11{,}2°$ (in Eisessig).
$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}30) : (2 \cdot 0{,}4204 \cdot 1{,}467) = + 24{,}3°$ (in Chloroform).

Schmelzp. 240°, Sintern ab 230°.

*Triäthylcellulose aus Kupferseide.*

0,1311 g Subst. (getrocknet bei 100°, 16 mm): 0,2818 g $CO_2$, 0,0998 g $H_2O$. — 0,0805 g Subst.: 0,2294 g AgJ (Zeiselbestimmung wie oben).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{12}H_{22}O_5$ (246,18) | Ber. | C 58,47 | H 9,01 | $OC_2H_5$ | 54,87 |
| | Gef. | „ 58,62 | „ 8,52 | „ | 54,67. |

$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}21) : (2 \cdot 0{,}4752 \cdot 0{,}878) = + 25{,}9°$ (in Benzol).
$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}64) : (2 \cdot 0{,}6614 \cdot 0{,}985) = + 49{,}1°$ (in Pyridin).
$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}195) : (2 \cdot 0{,}7900 \cdot 1{,}052) = + 11{,}7°$ (in Eisessig).
$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}26) : (2 \cdot 0{,}3694 \cdot 1{,}476) = + 24{,}3°$ (in Chloroform).

Schmelzp. 255°, Sintern ab 240°.

[1]) Vgl. Hess u. Weltzien, A. 442, 48 (1925).

Digitized by Google

Die drei Präparate müssen nach diesen Feststellungen als chemisch völlig identisch bezeichnet werden.

*Löslichkeit*: Triäthylcellulose löst sich leicht in der Kälte in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Essigester, Benzoesäureäthylester, Dioxan, Ligroin und Petroläther. In der Wärme löst sie sich in Tetralin, Anilin, Glycerin, Benzylalkohol, Cyclohexanon, Amylacetat und Triacetin. Unlöslich ist Triäthylcellulose in kaltem und warmem Wasser, sowie in kaltem und warmem Methanol, Alkohol und Aceton.

Die Triäthylcellulose aus Cellulose A und aus Kupferseide lösen sich beim Digerieren in der Wärme in Äther. Die Triäthylcellulose aus Viscoseseide wird von Äther nicht aufgenommen. Wird sie aber in Tetralin unter Erwärmen gelöst, daraus durch Fällen mit kaltem Methanol wieder abgeschieden und getrocknet, so wurde sie genau wie die beiden anderen Präparate von Äther glatt und klar aufgelöst.

*Krystallisation.* Werden 0,2-proc. Lösungen von Triäthylcellulose in Benzol in flacher Krystallisierschale in einem leeren Exsiccator, dessen Hahn abgenommen ist, bei Raumtemperatur zur langsamen Konzentration gebracht, so scheidet sich die Triäthylcellulose an der Gefäßwand in gut erkennbaren Krystalldrusen bzw. eisblumenartigen Anordnungen ab. Vgl. Figg. 1 und 2, Tafel I. Für Krystallisationsversuche empfiehlt es sich, nicht zu große Mengen auf einmal zu verarbeiten, da sonst neben der Krystallausscheidung auch Filmbildung erfolgt. Die gelatinös abgeschiedenen Anteile unterscheiden sich indessen durch nichts von der krystallisierten Form. Sie können durch abermalige Aufnahme in Benzol ohne weiteres auch in krystalliner Form zur Abscheidung gebracht werden. Neben den Krystalldrusen und eisblumenartigen Gebilden haben wir auch regellos sich abscheidende kleine Nädelchen beobachtet (Fig. 3, Tafel I). Ähnlich wie bei der Trimethylcellulose ist es auch bei Triäthylcellulose schwierig, größere Krystallindividuen zu züchten; beginnen aus den genügend weit eingedunsteten Auflösungen die ersten Krystalle sich

Digitized by Google

abzuscheiden, so schießt bald das ganze Material in den angegebenen Formen an.

Wenn Lösungen von Triäthylcellulose in Chloroform oder Eisessig langsam verdunstet werden (bei Eisessig im Exsiccator festes Natron als Absorptionsmittel) so entstehen ebenfalls solche Krystalldrusen, nur ist es schwieriger, aus diesen Lösungsmitteln immer schöne Präparate zu erhalten.

Ferner haben wir Krystallisation auch aus Pyridin, Tetralin und aus Xylol beobachtet.

---

# Über Oxycellulose;

von *Kurt Hess* und *Georg Katona.*

(XXVII. Mitteilung[1]) über Cellulose.)

Mit 1 Figur im Text.

Durch polarimetrische Bestimmung in Kupferamminlösung ist festgestellt worden[2]), daß die sogen. „Hydrocellulose" ein Kohlenhydrat ist, das mit natürlicher Fasercellulose chemisch grundsätzlich identisch ist, und dessen bekannte Alkalilöslichkeit (2 n-NaOH) wesentlich mit durch eine unter Umständen nur auffallend geringe Menge von Hydrolysenprodukten verursacht ist. Diese Verunreinigungen lassen sich, wenn auch nicht leicht, entfernen, wobei man die Beobachtung macht, daß auch die Alkalilöslichkeit abnimmt, indem die vorher für das unbewaffnete Auge klaren Lösungen jetzt trübe werden und mit der Reinigung zunehmende Mengen in nur gequollenem Zustande darin suspendiert bleiben[3]), so daß man schließlich Präparate

[1]) XXVI. Mitteilung, A. 455, 205 (1927).

[2]) K. Hess, W. Weltzien u. E. Messmer, A. 435, 125—128 (1923); K. Hess u. W. Weltzien, A. 442, 52 (1925); K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. 444, 299—301, 312—314 (1925); vgl. auch W. Weltzien u. K. Nakamura, A. 440, 298—299 (1924); K. Hess, Der Papierfabrikant 23, 124ff. (1925).

[3]) Man vgl. K. Hess u. G. Schultze, A. 455, 81 (1927).

Digitized by Google

erhält, die sich in nichts mehr von denen einer schonenden Umfällung von Naturfaser aus Schweizerlösung[1]) oder Schwefelkohlenstoff-Alkali unterscheiden.

Auf Grund dieser Aufklärungen lag nun die Vermutung nahe, daß die „Oxycellulosen" dem Wesen nach ebensowenig besondere Carboxylgruppen führende Oxydationsprodukte der Cellulose sind, wie die Hydrocellulosen Aldehydgruppen führende Hydrolysenprodukte, sondern daß die Oxycellulosen auch Cellulosepräparate sind, die infolge nur nebensächlicher Abbauprodukte irgendwelcher Art veränderte äußere Eigenschaften wie die für sie als typisch geltende Alkalilöslichkeit[2]) erworben haben.

Diese Vermutung, die wir vor längerer Zeit an Hand der bisher vorliegenden Versuchsangaben ausführlicher diskutiert hatten[3]) und die inzwischen Zustimmung erfahren hat[4]), haben wir jetzt selbst experimentell nachgeprüft.

Von den zahlreich beschriebenen „Oxycellulosen" untersuchten wir nur die, die auch in der neueren Zeit herangezogen worden sind. Das sind 1. die von A. Faber und B. Tollens[5]) durch Einwirkung von Bromwasser bei Kalkgegenwart, 2. die von A. Nastjukoff[6]) durch alkalische Permanganatwirkung, 3. die von C. F. Cross und J. E. Bevan[7]) durch warme Salpetersäure und 4. die von L. Vignon[8]) durch Chromsäure dargestellten Präparate.

---

[1]) Vgl. K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. 444, 300 (1925).

[2]) Man führte die Alkalilöslichkeit auf die Anwesenheit von bei der Oxydation entstehender Carboxylgruppen zurück, zuletzt H. Pringsheim, Cellulosechemie 2, 57 (1921).

[3]) K. Hess, Der Papierfabrikant 23, 125 (1925).

[4]) H. Hibbert u. I. L. Parsons, Journ Soc. Chem. Ind. 44, 473 (1925); wörtlich übersetzt Cellulosechemie 7, 97 (1926); vgl. auch R. O. Herzog, Der Papierfabrikant 23, 122 (1925); P. Karrer u. Th. Lieser, Cellulosechemie 7, 1 (1925); Th. Lieser, Cellulosechemie 7, 87 (1926).

[5]) B. 32, 2589 (1899). [6]) B. 34, 720 (1901).

[7]) Soc. 43, 22 (1883); vgl. auch v. Faber u. Tollens, B. 32, 2592 (1899) u. A. Nastjukoff, B. 34, 3589 (1901).

[8]) Bl. [3] 19, 811 (1898); vgl. auch C. F. Cross u. E. J. Bevan, B. 26, 2520 (1893).

Digitized by Google

Wir haben die Löslichkeit dieser Präparate in 2 n-Natronlauge sowie den Drehwert in Schweizerlösung geprüft und gefunden:

| „Oxycellulose", erhalten durch | $\alpha^{20}_{435,8}$ [1]) | Löslichkeit in 2n-NaOH (%) |
|---|---|---|
| Bromwasser . . . . . | −3,23 | 26,8 |
| Permanganat . . . . . | −3,28 | 33,8 |
| Salpetersäure . . . . . | −3,26 | 22,7 |
| Chromsäure . . . . . | −3,11 | 40,5 |
| Baumwollinters (Ausgangsmaterial) | −3,39 bis −3,41 | — |

Jedes Präparat wurde dann durch Extraktion mit 5-proc. Bicarbonatlösung mehrmals bei Raumtemperatur längere Zeit unter Schütteln ausgezogen. Hierbei erfolgte eine vollständige Abtrennung der Nichtcelluloseanteile[2]), der Drehwert der Präparate in Kupferlösung stieg kontinuierlich nach jedesmaliger Extraktion an und erreichte schließlich einen konstanten Wert, der mit den der als Ausgangsmaterial benutzten Baumwollinters übereinstimmte (vgl. Fig.). Von den gereinigten Präparaten wurde auch wieder die Alkalilöslichkeit bestimmt; wir geben gleichzeitig den bei der Reinigung ermittelten Substanzverlust an:

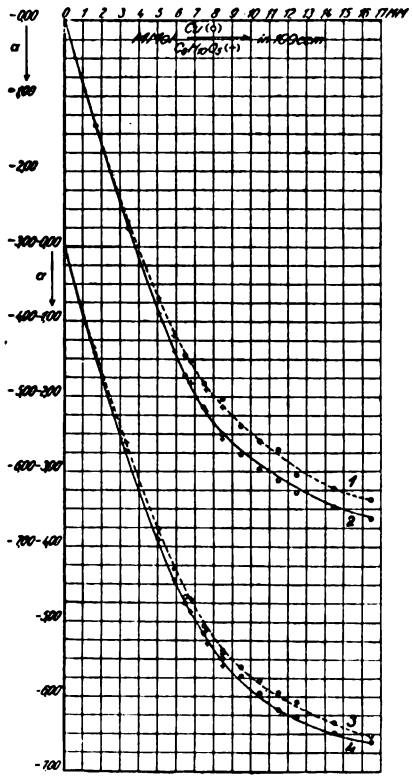
| Cellulosepräparat, gereinigt, erhalten durch | $\alpha^{20}_{435,8}$ | Substanzverlust % | Löslicher Anteil in 2n-NaOH (30 fach. Menge) % |
|---|---|---|---|
| Bromwasser . . . | −3,39 | 8,3 | 12,5 |
| Permanganat . . . | −3,41 | 5,1 | 21,9 |
| Salpetersäure . . . | −3,43 | 11,5 | 8,9 |
| Chromsäure. . . . | −3,36 | 15,3 | 10,8 |
| Baumwollinters (Ausgangsmaterial) . . | −3,39 bis −3,41 | — | — |

[1]) 4 mg-Mole $C_6H_{10}O_5$, 10 mg-Mole $Cu(OH)_2$, 20 mg-Mole NaOH, 1000 mg-Mole $NH_3$ in 100 ccm Lösung.

[2]) Nur bei der Vignonschen Oxycellulose mußte nach dieser Behandlung zur Erreichung des Zieles noch einmal mit 2-proc. kalter Natronlauge extrahiert werden.

Digitized by Google

Für die Nastjukoffsche Oxycellulose ($KMnO_4$) und für die von Cross und Bevan ($HNO_3$) haben wir noch vollständige Messungsreihen durchgeführt, und zwar zunächst in ungereinigtem, dann in gereinigtem Zustand (Fig.). Die Kurven der gereinigten Präparate fallen total mit denen der chemisch reinen Cellulose zusammen.



Drehwertskurven von „Oxycellulose" in Kupferamminlösung; Kurve 1*) vor der Reinigung, die gestrichelte Kurve entspricht etwa der Mittellage der beobachteten Drehwerte. Kurve 2 nach der Reinigung. Die ausgezogene Kurve entspricht der Drehwertskurve reiner Vergleichscellulose. Kurve 3**) vor der Reinigung. Kurve 4 nach der Reinigung.

*) Oxycellulose durch Einwirkung von Permanganat.

**) Oxycellulose durch Einwirkung von Salpetersäure.

Aus diesen Feststellungen geht hervor, daß die gereinigten „Oxycellulose"-Präparate mit natürlicher Fasercellulose chemisch identisch sind. In bezug auf ihre äußere Form sind sie naturgemäß von der unbehandelten Naturfaser verschieden: Unter dem Mikroskop erscheinen sie je nach der Intensität der Wirkung des Oxydationsmittels als mehr oder weniger stark arrodierte Fasern bzw. Faser-

Digitized by Google

bruchstücke.[1]) Der Gehalt an in 2 n-Natronlauge löslichen Anteilen zeigt ähnlich wie bei aus Kupferlösung gesponnenen Kunstseiden[2]), daß die Präparate teilweise die alkalilösliche Modifikation der Cellulose (Cellulose A) enthalten.

*Der Oxycellulosebegriff hat damit endgültig aus der systematischen Cellulosechemie auszuscheiden.*

Welcher Art die bei der Behandlung mit den Oxydationsmitteln und die bei der Reinigung in die *Lösungen* abgehenden Anteile sind, ist im einzelnen noch nicht bekannt. Jedenfalls stehen sie der Cellulose *nicht* nahe, sondern sind oxydative Abbauprodukte bzw. sonstwie sekundär veränderte Umwandlungsprodukte der Glucose wie Zuckersäure[3]), Mesoweinsäure (?) und andere Oxysäuren[4]), Isosaccharinsäure, Dioxybuttersäure[5]) u. a. m. Es ist denkbar, daß neben diesen Oxydationsprodukten durch den *hydrolytischen* Einfluß des Oxydationsmediums (Schwefelsäure, Salpetersäure) auch lösliche Hydrolysenprodukte entstehen. Diese sind besonders im Falle der sauren Oxydationsmedien vielleicht überhaupt die primären Umwandlungsprodukte, die der Bildung der erwähnten Oxydationsprodukte vorangehen.

Es kann kein Zweifel sein, daß auch die anderen hier nicht näher untersuchten die Literatur breit ausfüllenden „Oxycellulosen" in gleicher Weise aufzufassen sind.

## Versuche.

### *1. „Oxycellulose" nach O. v. Faber und B. Tollens.*

*Darstellung*[6]): 100 g Baumwollinters[7]) wurden dreimal mit je 20 g Brom und 30 g Calciumcarbonat in 1,6 Liter Wasser 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, dann auf dem Wasserbade das über-

[1]) Vgl. dazu auch die Mikrophotogramme bei H. Hibbert und I. L. Parsons, Journ. Soc. Chem. Ind. 44, 473 (1925).

[2]) K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. 444, 299—300 (1925).

[3]) O. v. Faber u. B. Tollens, B. 32, 2594 (1899).

[4]) Dieselben, a. a. O. S. 2595.

[5]) Dieselben, a. a. O. S. 2596, 2598; diese Säuren sehr wahrscheinlich erst durch die Kalkkochung sekundär gebildet.

[6]) B. 32, 2592 (1899).

[7]) Charakterisiert durch Drehwertsbestimmungen in Kupferlösungen, A. 444, 296, 309 (1925), Dissertation Ljubitsch, Berlin 1926, S. 37.

Digitized by Google

schüssige Brom entfernt. Das nach dem Abnutschen und gründlichen Waschen (2-proc. Salzsäure, verdünnte Essigsäure) und schließlich mit Methylalkohol und Wasser entwässerte Präparat (Ausbeute 79 g, lufttrocken) zeigte folgende Eigenschaften:

0,50 Proc. Asche (Trockensubstanz, 16 mm, 97°). — 0,1140 g Subst.[1]): 0,1820 g $CO_2$, 0,0622 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 43,54 | „ 6,11. |

$\alpha^{20}_{5,8} = -3,23°$ (Kupferlösung wie in Anm. 1 S. 216); $\alpha^{20}_{5,8} = -3,39°$ für das Ausgangsmaterial.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in 2 n NaOH wurden 0,6716 g Trockensubstanz mit 100 ccm 2 n-NaOH 24 Stunden bei Luftausschluß geschüttelt, der unlösliche Anteil abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol und Äther entwässert. In Lösung waren 0,1801 g = 26,8 Proc.; durch Ansäuern mit Essigsäure waren aus der Lösung nur 0,0670 g = 37 Proc. des löslichen Anteils fällbar.

Da für Oxycellulosen, die Bildung von Kohlensäure beim Erhitzen mit 12-proc. Salzsäure als charakteristisch gilt[2]), geben wir von unseren Präparaten die Kohlensäurezahl an: 1,8357 g Trockensubstanz ergaben 0,0220 g $CO_2$, das ist 1,2 Proc. COOH[3]), bezogen auf asche- und wasserfreie Substanz.

*Reinigung*: 5stündiges *Auskochen* mit etwa der 30fachen Menge *Wasser* ergab unzweifelhaft eine teilweise Reinigung des Präparates, wie aus dem sich dabei dem Drehwert reiner Cellulose nähernden Drehwert in Kupferlösung hervorgeht: $\alpha^{20} = -3,35°$; 7,9 Proc. der Substanz waren dabei vom Wasser aufgenommen worden. Die wäßrige Lösung war schwach sauer und reduzierte schwach Fehling. Beim weiteren Auskochen mit frischem Wasser sank indessen der Drehwert kontinuierlich mit der Zahl der Kochungen: 2. Auskochung $\alpha^{20} = -3,26°$, 3. Auskochung $\alpha^{20} = -3,23°$, 4. Auskochung $\alpha^{20} = -3,21°$, 5. Auskochung $\alpha^{20} = -3,12°$ (insgesamt 14,2 Proc. in Lösung gegangen), so daß ganz offenbar das

[1]) Aschefrei.

[2]) E. Heuser u. Stöckigt, Cellulosechemie 3, 61 (1922); vgl. dazu K. Hess, Der Papierfabrikant 23, 126 (1925).

[3]) Wir geben nur zum Vergleich mit den Angaben von Heuser u. Stöckigt den Procentgehalt an Carboxylgruppen an; im übrigen ist durch nichts bewiesen, daß die Kohlensäure carboxylgruppenhaltigen Abbausubstanzen entspricht; vgl. Hess, Der Papierfabrikant 23, 126 (1925).

Digitized by Google

Cellulosepräparat durch bloßes Kochen mit Wasser verändert wird. Die Ursache hierfür ist vielleicht die Anwesenheit geringer Mengen saurer Abbauprodukte, die beim Kochen eine schwache aber merkliche Hydrolyse verursachen. In Übereinstimmung mit dieser Vermutung ist, daß die wäßrigen Auszüge schwach sauer reagieren. Wir haben daher die Reinigung der Präparate durch wiederholtes Ausschütteln bei *Raumtemperatur* mit der jeweils etwa 30fachen Menge 5-proc. *Natriumbicarbonatlösung* ausgeführt und den Fortschritt der Reinigung polarimetrisch nach jeder Extraktion kontrolliert, wobei der von der Bicarbonatauflösung aufgenommene Substanzanteil durch Differenzwägung ermittelt wurde:

| Nach der | $-\alpha^{20}$ | Substanzverlust Proc. |
|---|---|---|
| 1. Extraktion . . . . . | 3,27 | 4,22 |
| 2. „ . . . . . | 3,365 | 2,92 |
| 3. „ . . . . . | 3,39 | 1,20 |
| 4. „ . . . . . | 3,39 | 0,35 |
| 5. „ mit $^n/_2$-NaOH . | 3,42 | — |

Der nach der 3. Extraktion konstant bleibende Drehwert stimmt mit dem Drehwert der Ausgangslinters überein, so daß die Extraktion mit 5-proc. Bicarbonatlösung für die Reinigung erfolgreich war. In bester Übereinstimmung hiermit sind die übrigen Eigenschaften des Präparates: 0,38 Proc. Asche (Trockensubstanz, 100°, 0,5 mm).

0,1059 g Subst.: 0,1730 g $CO_2$, 0,0574 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 44,57 | „ 6,06. |

Kohlensäurebestimmung nach Heuser und Stöckigt: 0,5002 g Trockensubstanz ergaben 0,0018, das ist 0,36 Proc. COOH; die Ausgangslinters gaben unter denselben Bedingungen 0,22 Proc.

Es ergibt sich, daß durch die Behandlung der Linters mit Bromwasser und Kalk ein Materialverlust entsteht von 21 Proc. und durch die Reinigung dazu noch ein Verlust von 8,3 Proc. Der Verlust bei

Digitized by Google

der Brombehandlung ist durch Oxydation der Cellulose zu Zuckersäure und niederen Oxydationsprodukten der Glucose verursacht, die in der Lösung verbleiben. Welche Substanzen bei der Reinigung entfernt werden, ist unbekannt. Es liegt die Vermutung nahe, daß es grundsätzlich dieselben sind, die während der Oxydation von der Lösung aufgenommen werden.

1,8935 g trockene Substanz gaben beim 18stündigen Schütteln mit 60 ccm 2 n-NaOH bei Raumtemperatur 0,2373 g = 12,53 Proc. ab. Durch verdünnte Säuren ließen sich aus der Lösung über 90 Proc. der gelösten Cellulose wieder abscheiden. Dies ist bemerkenswert gegenüber dem Verhalten der Präparate *vor* der Reinigung (vgl. S. 219).

## 2. „*Oxycellulose*" *nach A. Nastjukoff.*

*Darstellung.*[1]) 25 g Linters wurden mit der 10fachen Menge 10-proc. Permanganatlösung bei Raumtemperatur bis zum Zerfall der Fasern (etwa 36 Stunden) digeriert. Nach der Umsetzung mit schwefliger Säure wurde abfiltriert, mit 2-proc. Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen, und schließlich mit Methylalkohol-Äther entwässert. Ausbeute 19,6 g (lufttrocken). 0,03 Proc. Asche (Trockensubstanz, 18 mm, 97°).

0,2411 g Subst.: 0,3882 g $CO_2$, 0,1212 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 43,98 | „ 5,63. |

$\alpha^{20} = -3{,}28°$ (Kupferlösung); $\alpha^{20} = -3{,}39°$ für das Ausgangsmaterial.

Zum Vergleich wurde von diesem Präparat eine vollständige Drehwertskurve durchgeführt, die in der Figur, Kurve 1, S. 217 dargestellt ist.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in 2 n-Natronlauge wurden 1,0943 g Trockensubstanz mit 100 ccm 2 n-NaOH wie oben geschüttelt und aufgearbeitet. In Lösung waren 0,3697 g = 33,8 Proc.; durch Ansäuern mit Essigsäure waren aus der Lösung 0,2240 g = 60,5 Proc. fällbar. Kohlensäurebestimmung: 1,2784 g Trockensubstanz ergaben 0,0114 g $CO_2$, das ist 0,9 Proc. COOH.

*Reinigung.* Auch hier ergab die Auskochung mit Wasser zunächst eine Steigerung des Drehwertes der Präparate in Kupferlösung, die offenbar auf eine Entfernung niedriger drehender Fremdstoffe zurückzuführen ist. Bei fortgesetzter Auskochung fällt aber der Drehwert mit der Zahl der Kochungen, vermutlich aus ähnlichen Gründen wie oben. 1. Auskochung: $\alpha^{20} = 3{,}31°$; 2. Auskochung: $\alpha^{20} = 3{,}25°$; 3. Auskochung: $\alpha^{20} = 3{,}22°$; 4. Auskochung: $\alpha^{20} = 3{,}18°$; 5. Auskochung:

[1]) A. Nastjukoff, B. 34, 720 (1901).

Digitized by Google

$\alpha^{20} = 3{,}18^0$. Das Präparat wurde daher auch hier durch Extraktion mit 5-proc. Natriumbicarbonatlösung gereinigt:

| Nach der | $\alpha^{20}_{485{,}8}$ | Substanzverlust Proc. |
|---|---|---|
| 1. Extraktion . . . . . | 3,32 | 0,79 |
| 2. „ . . . . . | 3,36 | 2,16 |
| 3. „ . . . . . | 3,41 | 2,15 |
| 4. „ . . . . . | 3,41 | 0,53 |

Nach der 4. Extraktion wurde noch einmal mit der 30fachen Menge $^n/_2$-NaOH 18 Stunden bei Raumtemperatur behandelt, wonach bei einem Substanzverlust von 0,96 Proc. derselbe Drehwert gefunden wurde ($\alpha^{20} = 3{,}40$). Danach scheint es, als ob geringe Mengen chemisch reiner Cellulosesubstanz unter Umständen auch schon in $^n/_2$-Natronlauge löslich ist.

Beim 24 stünd. Schütteln von 2,1978 g Subst. unter Luftausschluß mit 90 ccm 2n-NaOH während 24 Stunden bei Raumtemperatur gingen 0,4821 g in Lösung, das ist 21,9 %, die mit Essigsäure zum größten Teil wieder fällbar waren.

Die chemischen Eigenschaften des gereinigten Präparates stimmten auch sonst mit denen der Ausgangslinters überein. 0,23 % Asche.

0,1034 g Trockensubstanz[1])(108°, 0,5 mm): 0,1688 g $CO_2$, 0,0558 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 44,52 | „ 6,04. |

Kohlensäurebestimmung: 0,5142 g Trockensubstanz ergaben 0,0007 g $CO_2$, das ist 0,13 Proc. COOH.

Von diesem Präparat haben wir schließlich noch eine vollständige Drehwertsreihe in Kupferamminlösung ausgeführt und diese mit der reiner Cellulose verglichen. (Siehe folgende Tabelle.)

Vgl. dazu auch auf der Figur die Kurve 2.

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei dem Oxydationsvorgang mit Permanganat 21,6 Proc. in die Oxydationslösung als der Cellulose nicht mehr nahestehende Oxydationsprodukte abgehen (Oxalsäure, Ameisensäure); bei der Reinigung werden noch 5,1 Proc. entfernt; welcher Natur diese sind, bleibt auch hier unbekannt.

[1]) Aschefrei.

Digitized by Google

| mg-Mole Cu | mg-Mole $C_6H_{10}O_5$ | $-\alpha^{19,5°}_{beob.}$ | Baumwollinters zum Vergleich[1]) $-\alpha^{19,5}_{beob.}$ | Cellulose aus kryst. Acetat zum Vergleich[2]) $-\alpha^{19}_{beob.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 7,50 | 1,70 | 1,40° | 1,39° | 1,41° |
| 7,50 | 3,40 | 2,75 | 2,71 | 2,745 |
| 7,50 | 5,10 | 3,90 | 2,88 | 3,92 |
| 7,50 | 5,95 | 4,40 | 4,40 | 4,43 |
| 7,50 | 6,80 | 4,82 | 4,82 | 4,865 |
| 7,50 | 7,65 | 5,19 | 5,19 | 5,215 |
| 7,50 | 8,50 | 5,51 | 5,50 | 5,50 |
| 6,50 | 7,50 | 4,73 | 4,73 | 4,725 |
| 7,50 | 7,50 | 5,16 | 5,13 | 5,17 |
| 8,50 | 7,50 | 5,50 | 5,46 | 5,53 |
| 9,50 | 7,50 | 5,77 | 5,68 | 5,79 |
| 10,50 | 7,50 | 5,98 | 5,93 | 6,01 |
| 11,50 | 7,50 | 6,18 | — | — |
| 12,50 | 7,50 | 6,29 | 6,23 | 6,31 |
| 14,50 | 7,50 | 6,48 | 6,42 | 6,50 |
| 16,50 | 7,50 | 6,63 | 6,56 | 6,625 |

### 3. *„Oxycellulose" nach C. F. Cross und E. I. Bevan.*

*Darstellung*[3]): 25 g Baumwollinters wurden mit 75 g Salpetersäure ($s = 1{,}30$) 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Reaktion ist sehr lebhaft, die Fasern sind nach 1 Stunde zerfallen. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser gründlich gewaschen und mit Methylalkohol–Äther entwässert. (Ausbeute 19,2 g.) 0,09 Proc. Asche (Trockensubstanz, 17°, 16 mm).

---

[1]) Die Messungsreihe war bei 17° ausgeführt worden [A. 444, 309 (1925); Dissertation Ljubitsch, Berlin 1926, S. 37]; wir haben hier den Temperatureinfluß auf Grund der Bestimmung in A. 444, 324 (1925) berücksichtigt. Es ist interessant festzustellen, daß die Drehwerte der gereinigten „Oxycellulose" etwas höher sind als die der Ausgangslinters. Bei der Oxydation und der nachfolgenden Extraktion mit Bicarbonat ist also allem Anschein nach in chemischem Sinne eine Reinigung der Cellulose vor sich gegangen.

[2]) A. 444, 321 (1925).

[3]) Vorschrift von A. Nastjukoff, B. 34, 3589 (1901).



Digitized by Google

0,1212 g Subst.: 0,1942 g $CO_2$, 0,0619 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 43,74 | „ 5,72. |

$\alpha^{20} = 3{,}26°$ (Kupferlösung); $\alpha^{20} = -3{,}39°$ für Ausgangsmaterial.

Zum Vergleich wurde von diesem Präparat noch eine vollständige Drehwertskurve durchgeführt (vgl. Fig., Kurve 3).

Zur Bestimmung der Löslichkeit in 2 n-Natronlauge wurden 1,2092 g Trockensubstanz mit 100 ccm 2 n-NaOH wie oben geschüttelt und aufgearbeitet. In Lösung verblieben 0,2742 g = 22,7 Proc.; durch Ansäuern mit Essigsäure waren aus der Lösung 0,0946 g = 34 Proc. fällbar. Kohlensäurebestimmung. 0,9592 g Trockensubstanz ergaben 0,0062 g $CO_2$, das ist 0,66 Proc. COOH.

*Reinigung.* Wie oben erfolgt bei der wiederholten Extraktion mit heißem Wasser zwar eine zunächst im Drehwert sich äußernde Reinigung, mit der Zahl der Kochungen nimmt aber der Drehwert auch hier kontinuierlich ab. 1. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}24°$; 2. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}30°$; 3. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}22°$; 4. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}20°$; 5. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}10°$. Das Präparat wurde daher wie oben mit Bicarbonatlösung behandelt:

| Nach der | $\alpha^{20}$ | Substanzverlust Proc. |
|---|---|---|
| 1. Extraktion . . . . . | $-3{,}30°$ | 4,10 |
| 2. „ . . . . . | $-3{,}30$ | 3,67 |
| 3. „ . . . . . | $-3{,}34$ | 2,56 |
| 4. „ . . . . . | $-3{,}39$ | 1,20 |
| 5. „ . . . . . | $-3{,}43$ | — |

Kohlensäurebestimmung: 0,4869 g Trockensubstanz ergaben 0,0009 g $CO_2$, das ist 0,19 Proc. COOH. 0,1468 g Subst.[1]) (100°, 0,1 mm): 0,2405 g $CO_2$, 0,0777 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 44,69 | „ 5,92. |

Wir geben noch die vollständige Drehwertsreihe des Präparates in Kupferlösung wieder.

1,8522 g Trockensubstanz gaben wie oben 0,1642 g an 2 n-NaOH ab = 8,9 Proc. Mit Essigsäure über 90 Proc. fällbar. Vgl. dazu das Verhalten des Präparates *vor* der Reinigung.

[1]) Aschefrei.

Digitized by Google

| mg-Mole Cu | mg-Mole $C_6H_{10}O_5$ | $\alpha^{18°}_{beob.}$ | Baumwollinters zum Vergleich.[1]) $-\alpha^{17°}_{beob.}$ |
|---|---|---|---|
| 7,50 | 1,70 | 1,42° | 1,40° |
| 7,50 | 3,40 | 2,74 | 2,73 |
| 7,50 | 5,10 | 3,91 | 3,91 |
| 7,50 | 5,95 | 4,45 | 4,43 |
| 7,50 | 6,80 | 4,87 | 4,86 |
| 7,50 | 7,65 | 5,30[2]) | 5,28 |
| 7,50 | 8,50 | 5,60 | 5,54 |
| 6,50 | 7,50 | 4,77 | 4,76 |
| 7,50 | 7,50 | 5,18 | 5,17 |
| 8,50 | 7,50 | 5,50 | 5,50 |
| 9,50 | 7,50 | 5,73 | 5,72 |
| 10,50 | 7,50 | 5,96 | 5,97 |
| 11,50 | 7,50 | 6,18 | — |
| 12,50 | 7,50 | 6,28 | 6,28 |
| 14,50 | 7,50 | 6,49 | 6,47 |
| 16,50 | 7,50 | 6,62 | 6,61 |

### 4. „*Oxycellulose*“ *nach L. Vignon.*

*Darstellung*[3]): 40 g Linters wurden mit einer Auflösung von 60 g Kaliumbichromat in 80 g konz. Schwefelsäure in 3 Liter Wasser 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abnutschen wurde mit 2-proc. Schwefelsäure, dann mit Wasser gewaschen, und mit Methylalkohol–Äther entwässert. Ausbeute 33,7 g = 84 Proc. 0,42 Proc. Asche (Trockensubstanz, 18 mm, 97°).

0,1425 g Subst.: 0,2240 g $CO_2$, 0,0664 g $H_2O$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}O_5$ (162,08) | Ber. | C 44,42 | H 6,22 |
| | Gef. | „ 43,06 | „ 5,24. |

$\alpha^{20} = -3{,}11°$ (Kupferlösung); $\alpha^{20} = -3{,}39°$ für das Ausgangsmaterial.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in 2 n-Natronlauge wurden 1,0333 g Trockensubstanz mit 100 ccm 2 n-NaOH wie oben geschüttelt und aufgearbeitet. In Lösung waren 0,4189 g = 40,54 Proc. verblieben; durch Ansäuern mit Essigsäure waren aus der Lösung 0,0812 g Sub-

[1]) Dissertation Ljubitsch, Berlin 1926; auf 18° umgerechnet liegen die Drehwerte eine Kleinigkeit tiefer.

[2]) Dieser und der folgende Drehwert sind etwas zu hoch (Messungs- oder Dosierungsfehler).

[3]) L. Vignon, Bl. [3] 19, 811 (1898).



Digitized by Google

stanz = 19 Proc. fällbar. Kohlensäurebestimmung: 0,4518 g Trockensubstanz gaben 0,0046 g $CO_2$, das ist 1,06 Proc. COOH.

*Reinigung.* Durch Kochung mit Wasser konnte eine Reinigung nicht erzielt werden: 1. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}10°$; 2. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}16°$; 3. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}12°$; 4. Kochung: $\alpha^{20} = -3{,}11°$. Das Präparat wurde daher wie oben mit Bicarbonat behandelt.

| Nach der | $\alpha^{20}$ | Substanzverlust Proc. |
|---|---|---|
| 1. Extraktion . . . . . | $-3{,}16°$ | 6,14 |
| 2. „ . . . . . | $-3{,}19$ | 2,05 |
| 3. „ . . . . . | $-3{,}25$ | 3,71 |
| 4. „ . . . . . | $-3{,}24$ | 2,28 |
| 5. „ . . . . . | $-3{,}25$ | 1,10 |

Da mit Bicarbonat wegen des konstanten niederen Drehwertes offenbar eine vollständige Reinigung nicht erzielt werden konnte, wurde jetzt zu ihrer Vollendung wie oben mit $^n/_2$-NaOH extrahiert: $\alpha^{20} = -3{,}38°$. Kohlensäurebestimmung: 0,4845 g Trockensubstanz ergaben 0,0013 g $CO_2$, das ist 0,28 Proc. COOH. 1,4808 g Trockensubstanz gaben 0,1594 g wie oben an 2 n-NaOH ab = 10,8 Proc. Aus der Alkalilösung fielen beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure über 90 Proc. Cellulose wieder aus. Vgl. oben das Verhalten *vor* der Reinigung.

0,0862 g Subst.[1]) (100, 0,1 mm): 0,1403 g $CO_2$, 0,0478 g $H_2O$.

$C_6H_{10}O_5$ (162,08). Ber. C 44,42 H 6,22
Gef. „ 44,38 „ 6,20.

[1]) Aschefrei.

Digitized by Google

# Über die Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse:

von *Hans Meerwein.*

Mit 5 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Königsberg.]

(Eingelaufen am 31. März 1927.)

## I.

Der auffallende und charakteristische Geschwindigkeitsunterschied im Verlauf anorganischer und organischer Reaktionen wird im allgemeinen mit dem Mangel der Kohlenstoffverbindungen an elektrolytischer Dissoziationsfähigkeit begründet. Daß jedoch den Kohlstoffverbindungen nicht jegliche Fähigkeit zur Ionenbildung abgeht, ist durch den Nachweis der Leitfähigkeit einer Reihe organischer Verbindungen bewiesen worden; ich erinnere nur an die Halogen- und Alkaliverbindungen der Triarylmethyle. Man wird daher aus Analogiegründen wenigstens einen Teil der organischen Reaktionen gleichfalls als Ionenreaktionen auffassen dürfen, auch dann, wenn sich die Fähigkeit der Reaktionsteilnehmer zur Ionenbildung durch Leitfähigkeitsmessungen nicht unmittelbar beweisen läßt.[1]) Ich möchte derartige Reaktionen als *Krypto-ionenreaktionen* bezeichnen. Die geringe Geschwindigkeit vieler dieser Reaktionen widerspricht einer solchen Annahme nicht, sie beweist nur, daß der Ionisationsgrad der reagierenden Komponenten ein ganz minimaler sein muß. Dagegen führt eine solche Auffassung zu der wichtigen Folgerung, daß es möglich sein muß, derartige Reaktionen zu beschleunigen, wenn es gelingt, den *Dissoziationsgrad der Reaktionsteilnehmer zu vergrößern.* Eine solche Möglichkeit bietet auf Grund der

[1]) Über die Auffassung organischer Reaktionen als Ionenreaktionen vgl. die Literaturzusammenstellung bei Walden, Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen, S. 204 ff., 371 ff.

Digitized by Google

Nernstschen[1]) Vorstellungen die Verwendung von *Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante.* Hierzu kommt der die Ionisation fördernde Einfluß der *Wärme* und des *Lichts.*[2]) Wichtiger noch als diese *physikalischen* Methoden erscheint eine bisher wenig beachtete *chemische* Methode, von der im folgenden ausschließlich die Rede sein soll: die *Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung.*

Daß die Fähigkeit schwacher Elektrolyte zur Ionenbildung durch Komplexbildung zunimmt, ist durch zahlreiche Beispiele erwiesen. Allgemein bekannt ist die „Verstärkung" der Borsäure und arsenigen Säure durch Komplexbildung mit Glycerin und anderen hydroxylhaltigen Substanzen, ebenso die Tatsache, daß der Übergang der *Flußsäure* in die *Kieselfluorwasserstoffsäure*[3]) und der *Blausäure* in die *Metallcyanwasserstoffsäuren* von einer starken Aciditätszunahme begleitet ist. Seit langem bekannt ist ferner die interessante Eigenschaft des *Gold-* und *Platinchlorids*, beim Auflösen in Wasser stark saure Lösungen zu geben, welche die wohldefinierten und durch Salze charakterisierten *Halogenohydroxosäuren* enthalten[4]):

$$AuCl_3 + OH_2 \rightleftarrows [AuCl_3OH]H \rightleftarrows [AuCl_3OH]' + H^{\cdot};$$

$$PtCl_4 + 2OH_2 \rightleftarrows [PtCl_4(OH)_2]H_2 \rightleftarrows [PtCl_4(OH)_2]'' + 2H^{\cdot}.$$

Das kaum dissoziierte *Wasser* wird also durch die Komplexbildung mit dem Gold- und Platinchlorid in eine starke Säure verwandelt.

A. Werner hat solche an sich neutralen Substanzen, welche wie das Gold- und Platinchlorid die Fähigkeit besitzen, mit den Hydroxylionen des Wassers zu komplexen Anionen zusammenzutreten und damit das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers zugunsten der Wasserstoffionen zu verschieben, als *Anhydrosäuren* bezeichnet.[5])

[1]) W. Nernst, Ph. Ch. 13, 531 (1894).

[2]) Vgl. z. B. Lifschitz, B. 52, 1919 (1919); Lifschitz u. Joffé, Ph. Ch. 97, 426 (1921); Madelung, J. pr. (2) 111, 126, 131 (1925).

[3]) Deussen, Z. a. Ch. 44, 334 (1905).

[4]) F. Kohlrausch, W. 63, 423 (1897); W. Hittorf u. H. Salkowski, Ph. Ch. 28, 546 (1899); Miolati, Z. a. Ch. 22, 445 (1900).

[5]) Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 5. Aufl., S. 255.

Digitized by Google

Auf die allgemeine Tatsache, daß die Elektroaffinität der Einzelionen durch Anlagerung von Neutralmolekeln, d. h. also durch Komplexbildung, vergrößert wird, ist zuerst von Abegg und Bodländer[1]) in einer wichtigen und interessanten Studie nachdrücklichst hingewiesen worden. Ihre theoretische Begründung hat diese allgemeine Erscheinung durch die bekannten Vorstellungen von W. Kossel[2]) über die Abhängigkeit der Ionisierungsarbeit einer Verbindung von dem Ionenvolumen (Ionenradius) und von der Ladung des Zentralions gefunden. Danach wächst bei gleichbleibender Ladung der Ionen die Fähigkeit einer Verbindung zur Ionenbildung mit zunehmender Größe des Ionenradius; die Elektroaffinität eines Einzelions muß demnach durch Angliederung an eine Neutralmolekel, entsprechend der Vergrößerung seines Volumens zunehmen. Neben dem Volumen des Komplexions spielt nach Kossel die Ladung und das Volumen des als Koordinationszentrum fungierenden Atoms für die Stabilität und den Dissoziationsgrad der Komplexverbindungen eine ausschlaggebende Rolle. Mit wachsender Aufladung des Zentralatoms und sinkendem Atomvolumen desselben nimmt die Stabilität des Komplexes und damit die Neigung zur Ionenbildung zu.

Wenn somit auch die allgemeine Tatsache der Zunahme der Ionisierungstendenz durch Komplexbildung bekannt und theoretisch begründet war, so ist doch diese Erscheinung bisher nicht systematisch bearbeitet worden. Vor allen Dingen aber hat man niemals versucht, diese Ionisationsvergrößerung durch Komplexbildung zur *Erklärung katalytischer Prozesse* heranzuziehen[3]) oder gar zur Auffindung neuer katalytischer Reaktionen und bisher unbekannter

---

[1]) Abegg u. Bodländer, Z. a. Ch. **20**, 471 (1899).

[2]) W. Kossel, W. **49**, 299 (1916).

[3]) In allerjüngster Zeit hat K. H. Klipstein (Ind. Eng. Chem. **18**, 1328 [1926]) eine, wie mir scheint, sehr beachtenswerte Interpretation der Friedel-Craftsschen Reaktion gegeben, in der er die Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Bildung polar gebauter, ionisierungsfähiger Komplexe mit der angewandten Halogenverbindung und dem aromatischen Kohlenwasserstoff zurückführt.

Digitized by Google

Katalysatoren zu verwerten. Und doch liegt es nach dem oben Gesagten ohne weiteres auf der Hand, daß alle Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, durch Bildung komplexer Ionen die Ionisationsfähigkeit einer Verbindung zu vergrößern, *wichtige Katalysatoren* sein müssen für alle diejenigen Reaktionen, deren Geschwindigkeit von dem elektrolytischen Dissoziationsgrad der Reaktionsteilnehmer abhängt, d. h. also für alle Ionen- und Krypto-ionenreaktionen. Hierbei ist der Umstand von besonderer Wichtigkeit, daß die Komplexbildung meist momentan verläuft, und ferner die komplexen Ionen im allgemeinen nur eine geringe Beständigkeit besitzen. Daher werden die als Katalysatoren wirkenden Komplexbildner durch die Komplexbildung nicht endgültig festgelegt, sondern bleiben, entsprechend dem sich einstellenden Gleichgewicht, teilweise unverbunden, so daß sie nicht nur in molekularen, sondern auch in „katalytischen" Mengen ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung entfalten können.

Angeregt durch gelegentliche, mehr zufällige Beobachtungen habe ich es unternommen, die Erscheinung der *Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse* einem eingehenden Studium zu unterwerfen. Die folgende erste Mitteilung dieser größeren Versuchsreihe beschäftigt sich ausschließlich mit der *„Verstärkung" der Säuren*, d. h. der durch Komplexbildung bedingten Ionisationssteigerung aller derjenigen Verbindungen, welche, wenn auch zu einem noch so geringen Betrage, unter Abspaltung von Wasserstoffionen dissoziiert sind.

Im Gold- und Platinchlorid haben wir bereits Substanzen kennengelernt, welche die Eigenschaften besitzen, beim Auflösen in Wasser durch Bindung der Hydroxylionen den Dissoziationsgrad des Wassers zu vergrößern und damit dasselbe in eine starke Säure zu verwandeln. Ihnen schließen sich weitere Anhydrosäuren an. In Erweiterung dieses Begriffes der Anhydrosäuren und Ausdehnung dieser Erscheinung auf sämtliche, wasserstoffionenabspaltenden Lösungsmittel, zu denen die *Alkohole*, die

Digitized by Google

*Säureamide*, die *wasserfreien Halogenwasserstoffsäuren*, die *organischen Säuren*, *Malonester* und ähnliche Substanzen gehören, schlage ich vor, alle diejenigen Neutralmolekeln, welche die Fähigkeit besitzen, die Anionen eines dieser Lösungsmittel zu binden, und damit dessen Dissoziationsgleichgewicht zugunsten der Wasserstoffionen zu verschieben, als „*Ansolvosäuren*" zu bezeichnen.

Die *Wirkungsweise der Ansolvosäuren* (Ans.) auf das Lösungsmittel läßt sich daher folgendermaßen schematisch wiedergeben:

$$\text{Ans.} + \text{XH} \rightleftarrows [\text{Ans. X}]\text{H} \rightleftarrows [\text{Ans. X}]' + \text{H}^{\cdot}.$$

Für die Ansolvosäuren ist es also charakteristisch, daß die Wasserstoffionen, welche in ihren Lösungen enthalten sind, nicht ihnen selbst, sondern den jeweils angewandten Lösungsmitteln entstammen. Die Stärke der entstehenden Säuren, oder richtiger gesagt, die Größe der sich einstellenden Wasserstoffionenkonzentration, ist für die angewandte Ansolvosäure und das Lösungsmittel charakteristisch und wird bestimmt durch den Dissoziationsgrad des Lösungsmittels und die Stabilität des sich bildenden anionischen Komplexes.

## II.

Auf die *erste Klasse von Ansolvosäuren* wurde ich aufmerksam bei Gelegenheit der vor kurzem von mir und R. Schmidt beschriebenen Reduktionsmethode von Aldehyden und Ketonen durch Behandlung derselben mit Aluminiumalkoholaten in alkoholischer Lösung.[1]) Hierbei wurden gelegentlich als Nebenprodukte Acetale und Äther beobachtet, d. h. also Verbindungen, die sich im allgemeinen nur in *saurem* Medium bilden. Die nähere Untersuchung führte zu dem unerwarteten Ergebnis, daß die *Aluminiumalkoholate beim Lösen in Alkoholen in der Tat Säuren bilden*, etwa von der Stärke der schwachen organischen Säuren; dieselben lassen sich unter Verwendung von Thymolphtalein als Indicator mit absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung

[1]) A. 444, 221 (1925).

Digitized by Google

*scharf einbasisch titrieren.* Die *Zusammensetzung dieser Säuren* entspricht der allgemeinen Formel $[Al(OR)_4]H$. Sie entstehen also durch Vereinigung der Aluminiumalkoholate mit 1 Molekül Alkohol:

$$Al(OR)_3 + ROH = [Al(OR)_4]H.$$

Die Säuren entsprechen der Klasse der sogenannten Hydroxosäuren und sollen demgemäß als *Alkoxosäuren* bezeichnet werden.

Von diesen Alkoxosäuren lassen sich durch Neutralisation mit Alkoholatlösungen oder durch Auflösen von Metallen in den alkoholischen Lösungen der Aluminiumalkoholate die verschiedenartigsten wohlcharakterisierten *Salze* darstellen, die zum Teil recht bemerkenswerte Eigenschaften besitzen.

In allen diesen Verbindungen tritt das *Aluminium koordinativ vierwertig* auf. Von dem Magnesiumsalz hat sich außerdem eine Verbindung mit *koordinativ sechswertigem* Aluminium darstellen lassen, der die Säure $[Al(OR)_6]H_3$ zugrunde liegt.

Wie die Aluminiumalkoholate verhalten sich die *Alkoholate des Bors, Antimons, Zinns und Titans.* Sie alle bilden beim Lösen in Alkoholen Alkoxosäuren, in denen das Bor und Antimon koordinativ vierwertig, das Zinn und Titan koordinativ sechswertig auftreten:

$$[B(OR)_4]H \quad [Sb(OR)_4]H \quad [Sn(OR)_6]H_2 \quad [Ti(OR)_6]H_2.$$

Von allen diesen Säuren leiten sich wohldefinierte *Salze* ab.[1]) Die Alkoxosäuren des Antimons, Zinns und

---

[1]) Komplexe Boralkoholate sind bereits von Copaux, C. r. 127, 721 (1898), und später von Cambi, C. 1914, I, 1412, durch Anlagerung von Alkoholaten an Borsäureester dargestellt worden. Die sauren Eigenschaften der alkoholischen Borsäureesterlösungen waren ihnen jedoch entgangen.

Analoga der Alkoxosäuren sind die von Boeseken, Reihlen, Weinland u. a. untersuchten *Phenolatosalze*, insbesondere die *Brenzcatechinverbindungen* des Eisens, Aluminiums und Bors; vgl. Werner-Pfeiffer, S. 126.

Zu der Klasse der Alkoxoborsäuren gehören ferner die Verbindungen der Borsäure mit Glycerin und anderen hydroxylhaltigen Sub-

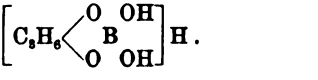
Digitized by Google

Titans sind etwas schwächer als diejenigen des Bors und Aluminiums, was sich darin äußert, daß ihre Salze in alkoholischer Lösung *alkoholytisch gespalten* sind. So verbrauchen die Alkoholate des Antimons in *Benzollösung* nahezu die theoretische Menge an 2 n-alkoholischem Natriummethylat, in 30-proc. *alkoholischer* Lösung dagegen nur etwa 25 Proc. des berechneten Wertes. *Zinnäthylat* titriert sich in Benzollösung einbasisch. Die entstehenden schön krystallisierenden Salze sind *saure Salze* der Formel $[Sn(OR)_6]HMe$; bei der Neutralisation in *alkoholischer* Lösung bilden sich dagegen *übersaure Salze* von der Zusammensetzung $[Sn(OR)_6]HMe$, $[Sn(OR)_6]H_2$. Die *Titanalkoholate* liefern sowohl in benzolischer wie in alkoholischer Lösung *übersaure Salze* $[Ti(OR)_6]HMe$, $[Ti(OR)_6]H_2$, die durch viel Alkohol alkoholytisch gespalten werden.[1])

Von den übrigen bisher untersuchten Metallalkoholaten und Orthosäureestern: $Ca(OR)_2$, $Be(OR)_2$, $Mg(OR)_2$, $Zn(OR)_2$, $Si(OR)_4$, $P(OR)_3$, $As(OR)_3$ und $Bi(OR)_3$ scheinen nur noch die *Zinkalkoholate* die Fähigkeit zu besitzen, sich mit Alkoholen zu Alkoxosäuren der Formel $[Zn(OR)_3]H$ zu vereinigen, doch steht ihre Unlöslichkeit einer genaueren Untersuchung im Wege. Nur das Zinkbenzylat ist, wenn auch spärlich, in Benzylalkohol löslich. Seine Lösungen reagieren sauer gegen Thymolphtalein und zeigen einen deutlichen Alkaliverbrauch. Die übrigen obengenannten Metallalkoholate und Orthosäureester bilden beim Auflösen in Alkohol keine

---

stanzen; der *Glycerinborsäure* dürfte beispielsweise folgende Formel zukommen:



Das titrierbare saure Wasserstoffatom entstammt in diesen Verbindungen nicht der Borsäure, sondern dem jeweils angewandten Glykol; die Borsäure spielt hier die Rolle einer Ansolvosäure.

[1]) Die von der Kosselschen Theorie geforderte Abhängigkeit der Acidität der Alkoxosäuren von der Ladung und dem Atomvolumen des Zentralatoms scheint sich im großen und ganzen zu bestätigen, doch können darüber erst die in Angriff genommenen potentiometrischen Bestimmungen der H-Ionenkonzentration in den alkoholischen Lösungen der Metallalkoholate entscheiden.

Digitized by Google

Alkoxosäuren. Ihre alkoholischen Lösungen reagieren entweder neutral oder alkalisch. Wohl aber vermögen die *Beryllium-* und *Magnesiumalkoholate* mit Alkalialkoholaten zu wohldefinierten *komplexen Alkoholaten*

$$[Be(OR)_4]K_2 \text{ und } [Mg(OR)_4]K_2$$

zusammenzutreten, die aber in alkoholischer Lösung weitgehend alkoholytisch gespalten sind. Die Calcium- und Wismutalkoholate, Kieselsäure-, Phosphorigsäure- und Arsenigsäureester scheinen keine Neigung zur Bildung komplexer Alkoholate zu besitzen.

Die vorstehenden Beobachtungen über die Bildung komplexer Metallalkoholate erbringen den überzeugenden Beweis für die Richtigkeit der von P. Pfeiffer und anderen[1]) begründeten Auffassung von dem Mechanismus der *Auflösung des Aluminiumhydroxyds und anderer amphoterer Metallhydroxyde in Alkalien.* Der Vorgang besteht danach nicht in einer direkten Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch Metall, sondern beruht auf der Fähigkeit der Metallhydroxyde, sich mit Alkalihydroxyden unter Bildung von *Hydroxosalzen* zu vereinigen:

$$Al(OH)_3 + KOH = [Al(OH)_4]K.$$

Das Aluminiumhydroxyd und die übrigen „sauren" Metallhydroxyde sind keine Säuren, sondern gehören zu der Klasse der Anhydrosäuren.

Die Fähigkeit der obengenannten Metallalkoholate und Säureester, sich mit Alkoholen zu Alkoxosäuren zu verbinden und so gewissermaßen die Alkohole in Säuren zu verwandeln, hat zu einer Verwendung derselben als *Katalysatoren* geführt. Bekanntlich lassen sich Phenole und Carbonsäuren durch Einwirkung von *Diazomethan* glatt methylieren, nicht aber die Alkohole, da sie infolge ihres neutralen Charakters nicht zur Bildung der intermediär anzunehmenden Diazoniumsalze befähigt sind. In Gegenwart kleiner Mengen der genannten Metallalkoholate und

[1]) P. Pfeiffer, B. 40, 4042 (1907); Heyrowsky, Chem. News 125, 198 (1922); Soc. 117, 1013 (1920); vgl. auch Werner-Pfeiffer, Neuere Anschauungen, S. 114.

Digitized by Google

Säureester läßt sich jedoch eine Methylierung der Alkohole mit Diazomethan mit größter Leichtigkeit erzielen. Methyliert werden hierbei nur die aus den Alkoholen und Alkoholaten entstehenden Alkoxosäuren, deren Methylester jedoch sofort in die *Alkylmethyläther* und die ursprünglichen Alkoholate zerfallen, die also im Verlaufe der Methylierung stets zurückgebildet werden:

$$Al(OR)_3 + ROH \longrightarrow [Al(OR)_4]H \xrightarrow{CH_2N_2} [Al(OR)_4]CH_3$$
$$\longrightarrow Al(OR)_3 + R.O.CH_3.$$

Gewiß eine überraschende und in ihrem Verlauf selten durchsichtige katalytische Reaktion![1])

## III.

Die *zweite* genauer untersuchte *Klasse von Ansolvosäuren* bilden eine Reihe von *Metallhaloiden* und anderen *Metallsalzen.* Die überraschende Eigenschaft des Gold- und Platinchlorids, beim Auflösen in Wasser Säuren zu bilden, wurde bereits erwähnt. Schon Hittorf[2]), der diesen Hydroxosäuren eine eingehende Untersuchung widmete, sprach die Vermutung aus, daß diese Eigenschaft nicht auf die Halogenide des Goldes und Platins beschränkt sei. In der Tat zeigen eine ganze Reihe anderer Metallhalogenide, -rhodanide, -nitrate und -chlorate, so diejenigen des *Zinks*, *Calciums*, *Magnesiums*, *Berylliums*, *Kobalts*, *Mangans* und *Lithiums* ein ganz ähnliches Verhalten.[3]) Eingehend untersucht wurde bisher nur das *Chlor-* und *Bromzink.*

Beide bilden in konzentrierter, wäßriger Lösung *starke*

---

[1]) Die Ausarbeitung und Anwendung der Methode der Diazomethan-methylierung in Gegenwart von Katalysatoren, zu denen außer den Metallalkoholaten noch zahlreiche Metallsalze gehören, möchte ich mir vorbehalten.

[2]) A. a. O.

[3]) Hier möge erwähnt werden, daß die genannten Metallsalze nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkoholen, Säureamiden, Malonester und ähnlichen Verbindungen mehr oder weniger stark saure Lösungen geben.

Digitized by Google

*Säuren*, welche gegen Kongo sauer reagieren[1]), aus Jodid–Jodatgemischen augenblicklich Jod abscheiden und Rohrzuckerlösungen schon bei 25° rasch invertieren. Den in diesen Lösungen vorliegenden Säuren wird man in Anlehnung an die Hydroxosäuren des Goldes und Platins folgende Formeln:

$$\left[\mathrm{Zn}\begin{matrix}(\mathrm{Hlg})_2\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right]\mathrm{H} \quad \text{und} \quad \left[\mathrm{Zn}\begin{matrix}(\mathrm{Hlg})_2\\ (\mathrm{OH})_2\end{matrix}\right]\mathrm{H}_2$$

zuzuschreiben haben. Möglicherweise liegen diese Säuren in den krystallisierten Mono- und Dihydraten der Zinkhalogenide in Substanz vor. Die Darstellung charakteristischer Metallsalze dieser Hydroxosäuren gelingt nicht, was bei der geringen Stabilität des Komplexes nicht verwunderlich ist. Wohl aber konnten mit *Cineol* vortrefflich krystallisierende *Oxoniumsalze* der Zusammensetzung: $2[ZnCl_2(OH)]H$, $C_{10}H_{18}O$ und $[ZnCl_2(OH)_2]H_2$, $C_{10}H_{18}O$ erhalten werden. Auch von einer „anomal" zusammengesetzten Säure $[(ZnCl_2)_2OH]H$, auf die ich später noch zu sprechen komme, ließen sich Salze mit 1 und 3 Mol. Cineol isolieren.

Im Gegensatz zu den Hydroxosäuren des Gold- und Platinchlorids sind die Hydroxosäuren der Zinkhalogenide *nur in ganz konzentrierter Lösung beständig.* Beim Verdünnen mit Wasser verlieren die Lösungen ihre sauren Eigenschaften vollkommen. Die hinreichend verdünnten Lösungen reagieren gegen Methylrot neutral, zersetzen Jodid–Jodatlösungen erst nach längerer Zeit und invertieren Rohrzuckerlösungen nicht. Hieraus ergibt sich ohne weiteres, daß die saure Reaktion der konz. Zinkhalogenidlösungen mit einer Hydrolyse der Salze nichts zu tun hat, da letztere mit der Verdünnung zunehmen müßte. Das Verschwinden der sauren Eigenschaften der Zinkhalogenidlösungen beim Verdünnen dürfte auf eine Umwandlung der Hydroxosäuren in die neutral reagierenden *Aquosalze* zurückzuführen sein. Man kann sich vorstellen, daß diese Umwandlung durch Einlagerung von Wassermolekülen in das komplexe Anion

[1]) Vgl. De Vries, Chem. Weekbl. **12**, 1000 (1916); Kolthoff, a. a. O., **13**, 1015 (1916).

Digitized by Google

hervorgerufen wird, ein Vorgang, der formelmäßig etwa in folgender Weise zum Ausdruck gebracht werden kann:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{Zn}\\ \mathrm{(OH)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{H_2} \longrightarrow \left[\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{Zn(OH)_2}\\ \mathrm{(OH_2)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{H_2} \longrightarrow [\mathrm{Zn(OH_2)_4}]\mathrm{Cl_2}.$$

Wenn danach auch die saure Reaktion der konz. Chlorzinklösungen nicht auf einer Hydrolyse des Chlorzinks beruht, so kann man doch die *Chlorohydroxosäure* als die *Vorstufe der Hydrolyse* betrachten, indem man annimmt, daß bei dem Übertritt der Chloratome in die äußere Sphäre, der ionogen gebundene Wasserstoff nicht ganz vollständig in den Komplex eingelagert wird:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{Zn}\\ \mathrm{(OH)_2}\end{matrix}\right]\mathrm{H_2} \longrightarrow \left[\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{Zn}\\ \mathrm{OH_2}\end{matrix}\right]^{\cdot} + \mathrm{H^{\cdot}} + 2\,\mathrm{Cl'}.$$

In ähnlicher Weise wird sich die Hydrolyse sämtlicher Metall- und Metalloidsalze abspielen. Die Hydroxosäuren dürften in allen Fällen die Vorstufe der Hydrolyse bilden. Der Grad der Hydrolyse wird von der Bildungstendenz, bzw. der Stabilität des Aquometallions bestimmt.

Eine der vorstehenden nahe verwandte Auffassung von dem Vorgang der Hydrolyse ist bereits von P. Pfeiffer entwickelt worden.[1])

Die für die Lösungen der Zinkhalogenide charakteristische Abnahme der Acidität mit der Verdünnung kommt in der nachstehenden Kurventafel deutlich zum Ausdruck, welche die *Zuckerinversionskonstanten von Chlor- und Bromzinklösungen* bei 25° in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung wiedergibt. Um die Zunahme der Acidität mit wachsender Konzentration besser hervortreten zu lassen, sind die Konstanten durch Division durch die jeweilige Molarität der Lösung auf einfach molare Lösungen umgerechnet.

Wie man sieht, steigen die Inversionskonstanten mit zunehmender Konzentration der Lösung außerordentlich rasch an. In einfach molaren Lösungen sind die Hydroxosäuren des Chlorzinks nicht mehr beständig. An solchen Lösungen ließ sich auch nach Tagen keine invertierende Wirkung mehr feststellen.

Einen Begriff von der *Stärke der Hydroxosäure des Chlorzinks* gewinnt man durch einen Vergleich mit den

[1]) P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 87, 235 (1914); B. 38, 2466 (1905); vgl. auch Werner-Pfeiffer, a. a. O. S. 258.

Digitized by Google

Inversionskonstanten von Salzsäure verschiedener Konzentration.

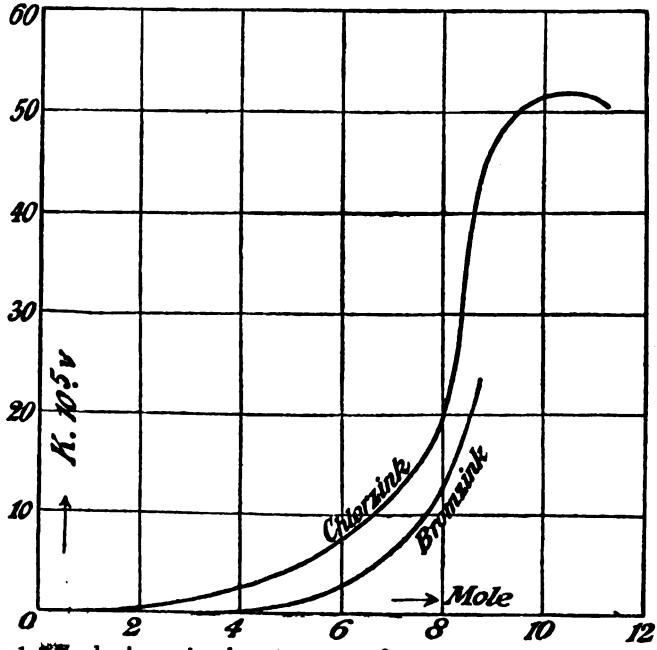



Fig. 1. Zuckerinversionskonstanten wäßriger Chlor- und Bromzinklösungen bei 25°.

*Zuckerinversionskonstanten bei 25°.*

| Chlorzinklösung | | Wäßrige Salzsäure[1]) | |
|---|---|---|---|
| Molarität | $k$ | Normalität | $k$ |
| 1,92 | 0,00000477 | 0,01 | 0,0000313 |
| 7,32 | 0,00105 | 0,1 | 0,000334 |
| 9,63 | 0,00488 | 0,5 | 0,00205 |
| 11,22 | 0,00564 | 1,0 | 0,00573 |

*Eine 11,2-molare Chlorzinklösung besitzt also die gleiche Acidität wie eine normale Salzsäure.* Es handelt sich demnach bei diesen Hydroxosäuren um recht starke Säuren.

Die wäßrigen Bromzinklösungen zeigen, wie aus der

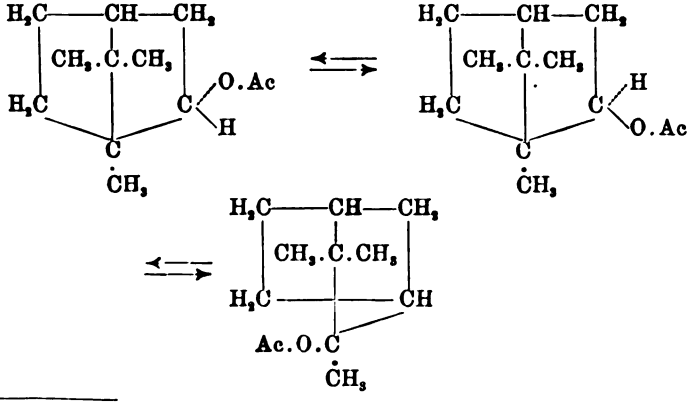
[1]) Ostwald, J. pr. Ch. (2) 31, 309 (1885); Hantzsch, B. 58, 625 (1925).

Digitized by Google

Fig. 1 ersichtlich ist, bei gleicher Konzentration eine geringere Acidität als die Chlorzinklösungen. Dies hängt wahrscheinlich mit der geringeren Stabilität der Hydroxosäuren des Bromzinks zusammen, die sich darin äußert, daß die Bromzinklösungen schon bei schwächerer Verdünnung ihre sauren Eigenschaften verlieren.

Der Nachweis, daß das Chlorzink die Fähigkeit besitzt, sich mit Wasser zu einer stark sauren Hydroxosäure zu verbinden, gibt nun auch die Erklärung dafür, warum das Chlorzink bei vielen Reaktionen eine den starken Mineralsäuren, insbesondere der Schwefelsäure, ähnliche katalytische Wirkung entfaltet. Gerade die weitgehende Parallele zwischen der Wirkung des Chlorzinks und der starken Säuren bei den intramolekularen Umlagerungserscheinungen und die Schwierigkeiten, welche einer einheitlichen Interpretation dieser Reaktionen entgegenstanden, haben den ersten Anstoß für die vorliegenden Untersuchungen gegeben.

In einer längeren Reihe von Untersuchungen habe ich den Nachweis geführt, daß die Umlagerungserscheinungen, welche man bei dem wechselseitigen Übergange zwischen Borneol, Isoborneol und Camphen unter dem Einfluß von Säuren beobachtet, auf das Bestehen einer *Gleichgewichtsisomerie zwischen den Estern der drei isomeren Alkohole: Borneol, Isoborneol und Camphenhydrat* zurückzuführen sind[1]):




[1]) H. Meerwein u. K. van Emster, B. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922); H. Meerwein u. Fr. Montfort, A. 435, 207 (1923).



Digitized by Google

Aus kürzlich veröffentlichten Versuchen[1]) geht hervor, daß die *Umlagerungsgeschwindigkeit der Ester* unter gleichen äußeren Bedingungen *mit zunehmender Stärke der veresterten Säure stark anwächst.* Sie ist enorm groß bei den Estern der aromatischen Sulfosäuren, sehr klein bei den Estern der schwachen organischen Säuren.

Nun ist es seit langem bekannt, daß die Umwandlung des Borneols bzw. Isoborneols in Camphen nicht nur mit starken Säuren, sondern ebenso leicht mit wasserfreiem Chlorzink gelingt[2]), und es war die Frage, wie sich diese Reaktion in das allgemeine, oben angegebene Umlagerungsschema einfügen läßt.

Die Frage ist nunmehr leicht zu beantworten. *Die Chlorzinkverbindungen der Alkohole*

$$[ZnCl_2OH]R$$

*sind die Ester der oben besprochenen Hydroxosäure des Chlorzinks.*[3])

Man darf daher erwarten, daß sich die Chlorzinkverbindung des Isoborneols in ihrem Verhalten den Isobornylestern starker Säuren anschließt.

Eine eingehende Untersuchung der Chlorzinkverbindung des Isoborneols hat in der Tat diese Annahme vollkommen bestätigt. Das Isoborneol–Chlorzink verhält sich in jeder Beziehung wie der Isobornylester einer starken Säure. Wie diese dissoziiert das *Isoborneol–Chlorzink* in indifferenten Lösungsmitteln, nach vorheriger Umlagerung in das *Camphen-*

---

[1]) H. Meerwein, A. **453**, 16 (1927).

[2]) Bertram u. Walbaum, J. pr. (2) **49**, 8 (1894).

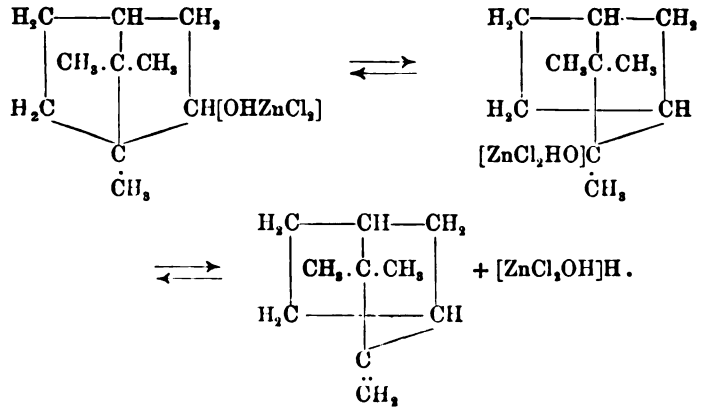
[3]) Es ist dies nur eine der beiden möglichen Formulierungen für die Chlorzinkverbindungen der Alkohole. Da die konz. alkoholischen Chlorzinklösungen *sauer* reagieren, wird man in denselben das Vorhandensein von *Alkoxosäuren* $[ZnCl_2OR]H$ anzunehmen haben. Die beiden Formulierungen der Chlorzinkverbindungen entsprechen den beiden Ionisationsmöglichkeiten der Alkohole:

$$ROH \rightleftarrows R^{\cdot} + OH' \quad \text{und} \quad ROH \rightleftarrows RO' + H^{\cdot}.$$

Welche der beiden Formen im Einzelfall vorherrscht, hängt von der Natur des Alkohols ab.

Digitized by Google

*hydrat–Chlorzink*, teilweise in *Camphen* und die *Hydroxosäure des Chlorzinks:*




*Die Reaktion ist umkehrbar* insofern, als sich die Hydroxosäure des Chlorzinks als starke Säure leicht mit Camphen zu Camphenhydrat–Chlorzink vereinigt, das sich weiterhin zu Isoborneol–Chlorzink isomerisiert. Zwischen den vier Komponenten des obigen Schemas besteht ein *Gleichgewicht*, das abhängig ist von der Temperatur und der Verdünnung. Das Gleichgewicht wird von beiden Seiten aus erreicht. Der Nachweis, daß, entsprechend dem oben gegebenen Schema, bei der Anlagerung der Hydroxosäure des Chlorzinks an Camphen primär das Camphenhydrat–Chlorzink entsteht, das sich in zweiter Phase in Isoborneol–Chlorzink umlagert, wurde auf präparativem Wege geführt.

Frühere Versuche hatten ergeben, daß die *Umlagerungsgeschwindigkeit* der Isobornyl- und Camphenhydratester ineinander *in verschiedenen Lösungsmitteln* in hohem Grade abhängig ist von deren *Dielektrizitätskonstante*, so zwar, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit annähernd symbat mit der Dielektrizitätskonstante zunimmt. Eine besondere Rolle spielt der *Äther*, welcher jegliche Umlagerung verhindert. Das Isoborneol–Chlorzink schließt sich auch in diesem charakteristischen Verhalten den übrigen Isobornylestern vollkommen an. In der folgenden Fig. 2 ist die Dissoziationsgeschwindigkeit des Isoborneol–Chlorzinks in Camphen



Digitized by Google

und die Hydroxosäure des Chlorzinks sowie dessen Bildungsgeschwindigkeit aus diesen Komponenten in verschiedenen Lösungsmitteln bei 50° in $^1/_{10}$-molaren Lösungen graphisch wiedergegeben.

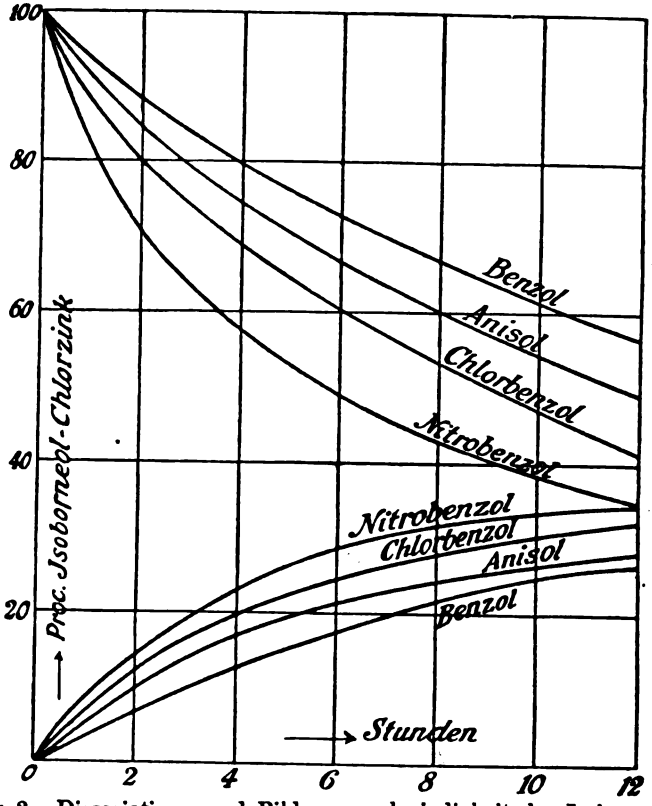



Fig. 2. Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeit des Isoborneol-chlorzinks[1]) bei 50° in 1/10-molarer Lösung.

Die Zahl der anwendbaren Lösungsmittel ist durch die Schwerlöslichkeit des Isoborneol–Chlorzinks in organischen Lösungsmitteln beschränkt. Auch bei diesen ist zur Er-

[1]) Die Versuche wurden mit der Verbindung: Isoborneol, $2\,ZnCl_2$ durchgeführt, die wesentlich beständiger und leichter zu reinigen ist, als die im Verhältnis 1 : 1 zusammengesetzte Verbindung.

Digitized by Google

höhung der Löslichkeit ein Zusatz von Äther erforderlich, wodurch die Geschwindigkeitsunterschiede etwas ausgeglichen werden. Trotzdem ist der charakteristische *Zusammenhang zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel* deutlich erkennbar, ebenso, daß das Gleichgewicht von beiden Seiten aus erreicht wird. In rein ätherischer Lösung bleibt sowohl Dissoziation wie Anlagerung vollkommen aus.

Die Abhängigkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel beweist, daß, ebenso wie bei den Isobornyl- und Camphenhydratestern, so auch bei den Chlorzinkverbindungen dieser Alkohole die *Ionisation als das die Umlagerung auslösende Moment* eine bedeutsame Rolle spielt. Die katalytische Wirkung des Chlorzinks, wie auch der übrigen Ansolvosäuren, beruht ja letzten Endes auf der durch die Komplexbildung bedingten größeren Neigung der Verbindungen zur Ionenbildung.

Durch die beschriebenen Untersuchungen über die Chlorzinkverbindung des Isoborneols ist die *katalytische Wirkung des Chlorzinks* bei der Wasserabspaltung aus Alkoholen sowie seine vielfach beobachtete isomerisierende Wirkung in einfachster Weise aufgeklärt und auf die gleichen, unter dem Einfluß von Mineralsäuren eintretenden Erscheinungen zurückgeführt.

Wie das Isoborneol–Chlorzink, so sind auch die *Chlorzinkverbindungen der Triarylcarbinole*, $Ar_3C[OH(ZnCl_2)]$, als Ester der Hydroxosäure des Chlorzinks zu betrachten. Dieser Auffassung entsprechen ihre Eigenschaften. Sie gleichen in jeder Hinsicht, namentlich in bezug auf ihre intensive Farbe, den salzartigen Triarylcarbinylestern der Mineralsäuren. Die Chlorzinkverbindung des Triphenylcarbinols ist orangerot gefärbt, diejenige des Trianisylcarbinols eosinfarben mit grünem Oberflächenglanz. Durch Wasser und Äther werden die halochromen Färbungen zerstört. Da ein Zusammenhang zwischen der Beständigkeit der halochromen Salze und der Stärke der Säuren zu bestehen scheint, soll versucht werden, auf diesem Wege die Stärke der Hydroxosäure des Chlorzinks wenigstens angenähert zu bestimmen.

Digitized by Google

IV.

Das Chlorzink vermag nicht nur die Hydroxylionen des Wassers, sondern auch die *Anionen organischer Säuren* unter Bildung komplexer Säuren zu binden. Die hierbei eintretende Aciditätszunahme läßt sich durch folgenden einfachen Versuch sehr anschaulich demonstrieren.

Versetzt man Eisessig mit einigen Tropfen einer alkoholischen Thymolblaulösung, so färbt sich die Lösung rotviolett. Bei hinreichender Verdünnung mit absolutem Alkohol schlägt die Farbe nach Gelb um. Dasselbe gilt für eine alkoholische Chlorzinklösung, die konz. Lösung reagiert gegenüber Thymolblau sauer, die verdünnte alkalisch. Vereinigt man die beiden gegenüber Thymolblau alkalisch reagierenden, also gelb gefärbten Lösungen, so schlägt die Farbe, infolge der durch die Komplexbildung eintretenden Aciditätszunahme augenblicklich nach Rot um.

Entsprechend dem größeren Dissoziationsgrad der organischen Säuren im Vergleich zu demjenigen des Wassers übertreffen die so entstehenden komplexen Säuren $[ZnCl_2OCOR]H$ in bezug auf ihre Acidität die Hydroxosäuren der Zinkhalogenide bei weitem. Sie stehen bereits den starken Mineralsäuren nahe. Eine Auflösung von Chlorzink in Essigsäure zersetzt *Diazoessigester* auch in verdünnter ätherischer Lösung momentan unter Aufschäumen. Eine Aciditätsbestimmung ist daher auf diesem Wege nicht möglich.

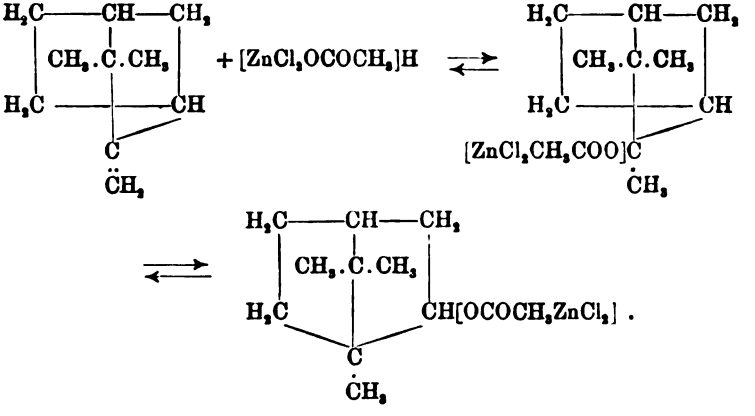
Triarylcarbinole lösen sich in Chlorzinkessigsäure unter intensiven *Halochromieerscheinungen*, welche denjenigen in konz. Schwefelsäure gleichen.

Die *Chlorzinkessigsäure* selbst zeigt keine Krystallisationsneigung. Beim Abdestillieren des Eisessigs von einer Eisessig–Chlorzinklösung bleibt sie als farbloser, zäher Sirup zurück. Dagegen ließen sich zwei ausgezeichnet krystallisierende *Ätherverbindungen* von der Zusammensetzung $2[ZnCl_2OCOCH_3]H$, $C_4H_{10}O$ und $[(ZnCl_2)_2OCOCH_3]H$, $C_4H_{10}O$ darstellen, von denen die letztere einer „anomalen" Chlorzinkessigsäure (vgl. unten) entspricht.

Als starke Säure addiert sich die Chlorzinkessigsäure mit größter Leichtigkeit an Olefine und Terpene. Mit *Camphen* entsteht als Endprodukt das wohldefinierte *Isobornylacetat–Chlorzink.* Hierbei bildet sich, wie experimentell

Digitized by Google

nachgewiesen wurde, zunächst das *Camphenhydrat-acetat–Chlorzink*, das sich rasch in Isobornylacetat–Chlorzink umlagert:



Die Erscheinungen sind die gleichen wie beim Isoborneol–Chlorzink. Zwischen den vier Stoffen: Camphen, Chlorzinkessigsäure und den Chlorzinkacetaten des Isoborneols und Camphenhydrats besteht auch hier wiederum ein Gleichgewicht, das abhängig ist von der Temperatur und der Konzentration und von beiden Seiten aus erreicht wird. Auch hier wurde der *Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der wechselseitigen Umlagerung*, oder was dasselbe ist, auf die Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeit des Isobornylacetat–Chlorzinks eingehend untersucht.

Wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, wiederholen sich die Erscheinungen, die beim Isoborneol–Chlorzink eingehend erörtert wurden, völlig. Auch hier findet in rein ätherischer Lösung weder Dissoziation noch Anlagerung statt.

Einen Begriff von der *Stärke der Chlorzinkessigsäure* im Vergleich zu der *Hydroxosäure des Chlorzinks* gewinnt man durch eine Gegenüberstellung der Anlagerungsgeschwindigkeiten dieser Säuren an Camphen unter gleichen äußeren Bedingungen, da nach den bisherigen Feststellungen zwischen der Anlagerungs- und Umlagerungsgeschwindigkeit und der Stärke der Säure ein annähernder Parallelismus zu bestehen

Digitized by Google

scheint.[1]) Die Fig. 4 läßt die überlegene Stärke der Chlorzinkessigsäure deutlich erkennen. Unter gleichen Bedingungen war bei der *Trichloressigsäure* auch nach 24 Stunden noch keine Anlagerung festzustellen.

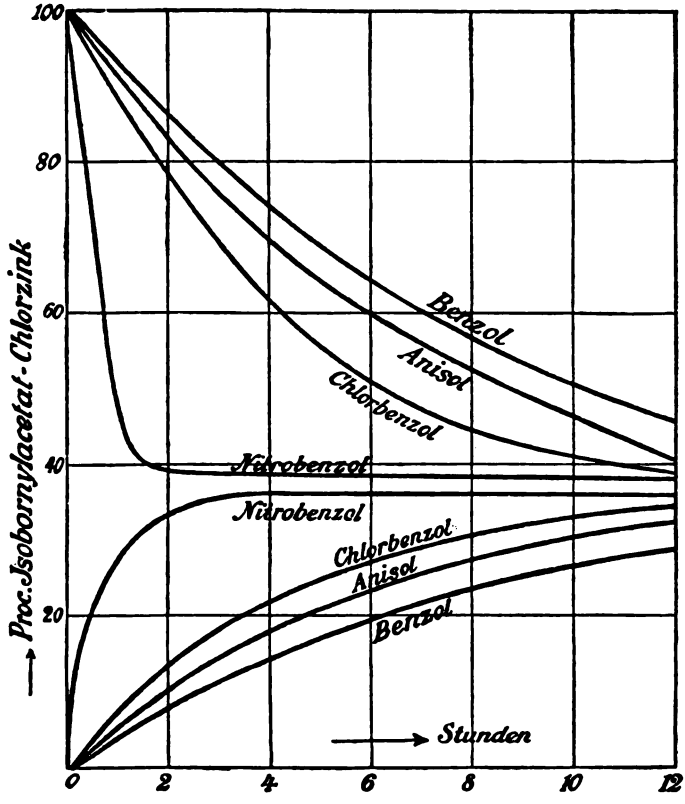



**Fig. 3. Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeit des Isobornylacetat-Chlorzinks bei 50° in 1/10-molarer Lösung.**

Durch die vorstehenden Versuche ist der bereits bekannte *katalytische Einfluß des Chlorzinks* bei der Anlagerung organischer Säuren an Olefine und Terpene[2]) auf die Bil-

[1]) Vgl. Nernst u. Hohmann, Ph. Ch. 11, 388 (1893).

[2]) Kondakoff, J. pr. (2) 48, 479 (1893); 65, 223 (1902); Ertschikewski, Bl. (3) 16, 1584 (1896).

Digitized by Google

dung starker komplexer Säuren der Formel $[ZnCl_2OCOR]H$, oder anders ausgedrückt, auf eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts der organischen Säuren zurückgeführt.

Über die *Konstitution* der aus Chlorzink mit Wasser bzw. organischen Säuren entstehenden komplexen Säuren

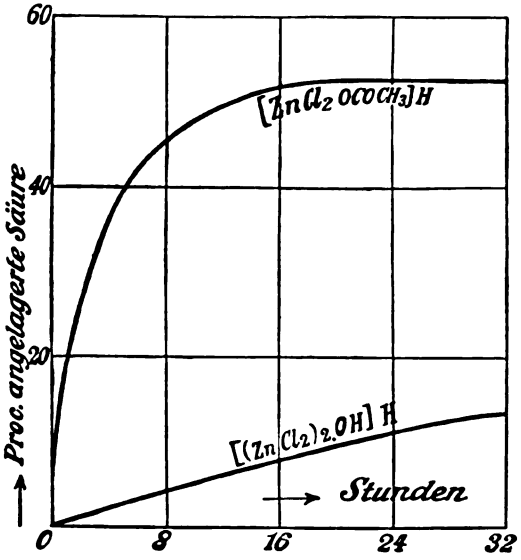



Fig. 4. Anlagerungsgeschwindigkeit von $[ZnCl_2OCOCH_3]H$ und $[(ZnCl_2)_2OH]H$ an Camphen bei 25° in 1/10-molarer Lösung; Lösungsmittel: Äther–Nitrobenzol 1 : 8.

dürfte kaum ein Zweifel bestehen. In ihnen wird man das Zinkatom als Koordinationszentrum zu betrachten haben:

$$\left[\begin{matrix}Cl\\ \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!ZnOH\right]H, \quad \left[\begin{matrix}Cl & OH\\ & Zn\\ Cl & OH\end{matrix}\right]H_2, \quad \left[\begin{matrix}Cl\\ \\ Cl\end{matrix}\!\!>\!ZnO.COR\right]H.$$

Nun sind aber vom Borneol und Isoborneol sowie von ihren Acetaten *„anomal" zusammengesetzte Chlorzinkverbindungen* darstellbar und zum Teil die stabileren Verbindungen, welche auf 1 Mol. des Alkohols bzw. Esters 2 Mol. Chlorzink enthalten. Auch die diesen Verbindungen zugrunde

Digitized by Google

liegenden anomalen Säuren konnten, wie bereits erwähnt, in Form von Oxoniumsalzen isoliert werden. Die Triarylcarbinole liefern sogar Verbindungen mit 4 und 8 Mol. Chlorzink, die jedoch nicht sonderlich gut krystallisieren und daher mit einem gewissen Vorbehalt versehen werden müssen. In diesen Säuren von den allgemeinen Formeln: $[(ZnCl_2)_x OH]H$ bzw. $[(ZnCl_2)_x OCOR]H$ dürfte nicht mehr das Zinkatom, sondern das *Hydroxylion* bzw. *Säureanion* das *Koordinationszentrum* darstellen, um das sich die Chlorzinkmoleküle als Neutralteile des komplexen Anions gleichmäßig gruppieren, z. B:

$$\begin{bmatrix} ZnCl_2 & & ZnCl_2 \\ & OH & \\ ZnCl_2 & & ZnCl_2 \end{bmatrix} H .$$

Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den *normalen* und *anomalen Ammoniumsalzen*, welche mehr als 1 Mol. Ammoniak auf 1 Säureäquivalent enthalten. Im ersteren pflegt man das Stickstoffatom, im letzteren das Wasserstoffion als Koordinationszentrum zu betrachten.[1])

Daß unter Umständen, wie im vorliegenden Fall, auch *Atomgruppen* als Koordinationszentren von Molekülverbindungen auftreten können, ist bereits von P. Pfeiffer erwogen und durch Beispiele belegt worden.[2])

Mit der Anzahl der angelagerten Chlorzinkmoleküle scheint die Stärke der Säuren erheblich zuzunehmen. Untersuchungen über die *Anlagerungsgeschwindigkeit von Essigsäure an Camphen in Gegenwart von 1, 2, 4* und *6 Molekülen Chlorzink* haben eine gewaltige Steigerung der Geschwindigkeit bis zu einem Maximalwert, welcher bei etwa 4 Mol. Chlorzink erreicht ist, ergeben. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Fig. 5 wiedergegeben.

Das Anwachsen des Dissoziationsgrades der Säure mit steigender Anzahl der angelagerten Chlorzinkmoleküle steht in Übereinstimmung mit den Kosselschen Vorstellungen über die zunehmende Neigung zur Ionenbildung mit wachsendem Ionenradius.

---

[1]) Vgl. Werner-Pfeiffer, a. a. O. S. 234.

[2]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 18.

Digitized by Google

Die Fähigkeit, mit den Anionen organischer Säuren zu komplexen Anionen zusammenzutreten und so eine „Verstärkung" der organischen Säuren zu bewirken, ist nicht auf die Zinkhalogenide und einige andere Metallsalze wie *Lithiumchlorid*, *Magnesiumchlorid*, *Zinkchlorat* u. a. beschränkt. Auch völlig andersartige Neutralmoleküle wie *Schwefeldioxyd*, *Bortrioxyd*, *Pyroboracetat* und *Borfluorid* besitzen in mehr

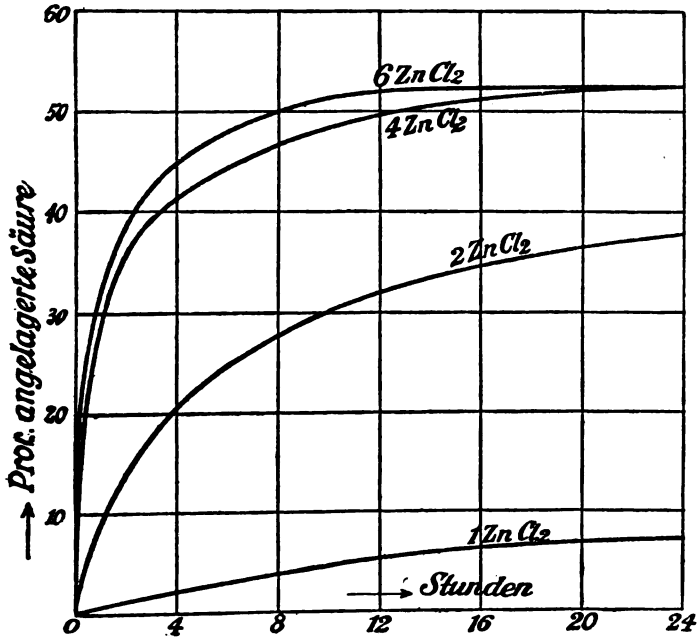



Fig. 5. Anlagerungsgeschwindigkeit von Essigsäure an Camphen in Gegenwart von 1, 2, 4 und 6 Mol. $ZnCl_2$ bei 0° in 1/10-molarer Lösung; Lösungsmittel: Äther–Nitrobenzol 1 : 4.

oder weniger hohem Grade die gleiche Eigenschaft. Sie gehören nach der eingangs gegebenen Definition sämtlich zur Klasse der *Ansolvosäuren*. Ihre eingehende Untersuchung ist im Gange. Es ist nach dem Vorhergesagten wohl selbstverständlich, daß sie alle bei gewissen Reaktionen, z. B. bei der Anlagerung organischer Säuren an Olefine, ähnliche mehr oder weniger ausgesprochene *katalytische Wirkungen* besitzen wie die Zinkhalogenide. Vom Bortrioxyd und

Digitized by Google

Pyroboracetat war eine derartige katalytische Wirkung bereits bekannt[1]), aber in ihrem Mechanismus unverständlich.

Die stärkste Wirkung von allen bisher untersuchten Ansolvosäuren besitzt das *Borfluorid*. Es bildet die stabilsten und am weitgehendsten ionisierten Komplexe, was mit der hohen Aufladung und dem geringen Atomvolumen des Bors zusammenhängen dürfte. Die *Borfluoridessigsäure*, $[BF_3OCOCH_3]_3H$, bildet eine farblose, ölige, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit, die unter 13 mm Druck bei 59° *ohne Zersetzung siedet*. Sie scheint in bezug auf ihre Acidität der Schwefelsäure gleichzukommen. Eine *Eisessig–Diazoessigesterlösung* wird auch durch die kleinsten Mengen explosionsartig zersetzt. *Triarylcarbinole* und *α,β-ungesättigte Ketone* lösen sich in der Borfluoridessigsäure mit den *gleichen Halochromieerscheinungen, wie in konz. Schwefelsäure*. Da die Farbtiefe halochromer Salze von der Stärke der addierten Säure abhängt[2]), läßt sich aus der gleichen Farbnuance der Lösungen der Triarylcarbinole und α,β-ungesättigten Ketone in konz. Schwefelsäure und Borfluoridessigsäure auf eine annähernd gleiche Stärke der beiden Säuren schließen. Auf unverdünntes Pinen und Camphen wirkt die Borfluoridessigsäure mit der größten Heftigkeit. Das Borfluorid scheint mir danach geeignet zu sein, auch die schwächst dissoziierten organischen Verbindungen zu kräftiger Ionisation zu veranlassen.

## V.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung[3]) habe ich durch einen einfachen Versuch nachgewiesen, daß auch die *Halogenwasserstoffsäuren durch Komplexbildung eine zum Teil gewaltige Steigerung ihrer Acidität* erfahren. Als *Komplexbildner* eignen sich diejenigen wasserfreien *Metallhaloide*, welche die Fähigkeit besitzen, mit den Halogenwasserstoffsäuren zu komplexen *Halogenosäuren* zusammenzutreten, z. B. $SnCl_4$, $SbCl_5$, $SbCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$ und $HgCl_2$, dagegen

[1]) D. R. P. 401870, 406768.

[2]) Vgl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 63.

[3]) A. 453, 16 (1927).

Digitized by Google

sind $SiCl_4$ und $PCl_3$, welche keine Halogenosäuren liefern, wirkungslos.

Durch den Nachweis der Aciditätssteigerung der Halogenwasserstoffsäuren durch Komplexbildung mit den genannten Metallhaloiden konnte deren *katalytische Wirkung* auf die Umlagerung der Halogenalkyle auf eine Steigerung der Ionisationsfähigkeit dieser Verbindungen zurückgeführt werden. Die Größe der Aciditätssteigerung durch die verschiedenen Metallhaloide geht, soweit sich bis jetzt übersehen läßt, mit ihrer katalytischen Wirksamkeit parallel. Die Verhältnisse unterscheiden sich in nichts von den oben ausführlich behandelten Aciditätssteigerungen der organischen Säuren durch Metallchloride und andere Ansolvosäuren und deren katalytische Wirkung auf die Umlagerung der organischen Säureester.

Schließlich habe ich in der obenerwähnten Abhandlung aus der bekannten *katalytischen Wirkung der Säuren* auf die Isomerisation der Alkylhalogenide und anderer Säureester geschlossen, daß die Säuren nicht nur durch Komplexbildung mit den bereits genannten Ansolvosäuren, sondern auch durch *Autokomplexbildung* eine „Verstärkung" erfahren, daß also die *dimolekularen Säuren*, wie die *Dichlorwasserstoffsäure*, $[HCl_2]H$, und die *dimolekularen organischen Säuren stärker ionisiert sind, als die monomolekularen.* Die größere Stabilität und größere Farbtiefe der sauren und übersauren Carboniumsalze der Triarylcarbinole gegenüber den normalen Salzen, sowie die Neigung der organischen Monocarbonsäuren zur Bildung saurer Salze wurde zur Begründung dieser Annahme herangezogen.[1]) Der folgende einfache *Versuch* scheint mir diese Annahme recht wahrscheinlich zu machen. Derselbe ist demjenigen nachgebildet, mit dem ich die Verstärkung der Halogenwasserstoffsäuren

[1]) Vgl. hierzu die interessante Abhandlung von M. Madelung [J. pr. 111, 100 und zwar 137 (1925)] über die farbigen Salze der Di- und Triphenylmethanreihe; die Abhandlung enthält auch sonst beachtenswerte Ausführungen über den Zusammenhang zwischen Ionisationsfähigkeit und Komplexbildung, welche den von mir entwickelten Anschauungen in vieler Beziehung verwandt sind.

Digitized by Google

durch Komplexbildung mit wasserfreien Metallhaloiden nachgewiesen habe. Der Versuch basiert auf der Beobachtung von Hantzsch[1]), daß die Säuren bei hinreichender Verdünnung mit Äther gegenüber bestimmten Indicatoren inaktiv werden. Die Verdünnung, bei der diese Inaktivierung eintritt, kann als Maßstab für die Stärke der Säure dienen. Diese Inaktivierung tritt bei der Salzsäure gegenüber Dimethylamidoazobenzol bei einer etwa 0,02 n-Lösung ein, eine solche Lösung ist nach Zusatz dieses Indicators gelb gefärbt. Die organischen Säuren geben in ätherischer Lösung auf Zusatz von Dimethylamidoazobenzol durchweg gelb gefärbte Lösungen. Gibt man jedoch eine gesättigte ätherische Lösung von Benzoesäure oder einer anderen organischen Säure zu der durch Dimethylamidoazobenzol gelb gefärbten ätherischen Salzsäure, so erfolgt sofort Umschlag nach Rot und erst bei erheblicher weiterer Verdünnung mit Äther geht die Farbe wieder in Gelb über.

Die *Erscheinungen* sind also die gleichen wie beim Zusatz ätherischer Lösungen der wasserfreien Metallhaloide zur inaktivierten ätherischen Salzsäure, so daß man annehmen darf, daß auch in beiden Fällen die *Ursachen* die gleichen sind. Diese Ursache erblicke ich in beiden Fällen in einer *Verstärkung der Säuren durch Komplexbildung*, in einem Falle unter Bildung einer *Halogenosäure*, im zweiten Fall unter Bildung einer *komplexen Säure zwischen der Salzsäure und der organischen Säure* [HCl.OCOR]H. Die *Metallhaloide und die Halogenwasserstoffsäuren fungieren hier gleichartig als Ansolvosäuren.*[2])

Durch die vorstehenden Untersuchungen glaube ich nachgewiesen zu haben, *daß es bei Auswahl geeigneter Komplexbildner*[3]) *gelingt, sämtliche schwachen und schwächsten Säuren*

[1]) Hantzsch, Z. El. Ch. 29, 226 (1923); B. 58, 627, 631 (1925).

[2]) Schon A. Werner hat die Halogenwasserstoffsäuren als *Anhydrosäuren* betrachtet und sie in Parallele zum Gold- und Platinchlorid gesetzt (vgl. Werner-Pfeiffer, a. a. O., S. 254). Diese Auffassung ist durch den Nachweis, daß die festen Halogenwasserstoffe ein Molekül- und kein Ionengitter bilden, weiter gefestigt worden.

[3]) Zu derartigen Komplexbildnern gehören zweifellos auch die Lösungsmittel, die nicht lediglich als Dielektrika, sondern auch durch

Digitized by Google

*durch Komplexbildung zu mehr oder weniger weitgehender Ionisation zu veranlassen*, und daß diese Erscheinung für die Erklärung und das Verständnis zahlreicher katalytischer Reaktionen von weittragender Bedeutung ist. Daß diese Erscheinung nicht auf die Säuren beschränkt ist, sondern sich in gleicher Weise auf *sämtliche schwachen Elektrolyte* übertragen läßt, ist selbstverständlich, und liegen dafür bereits einige Beobachtungen vor, über die ich bald hoffe, berichten zu können. Zurzeit läßt sich noch nicht übersehen, inwieweit andere katalytische Erscheinungen, so die Neutralsalzwirkung und manche Beobachtungen auf dem Gebiete der Fermentwirkungen durch die vorstehenden Untersuchungen eine gemeinsame Erklärung finden werden. Das gleiche gilt auch in bezug auf die bekannten Hantzschschen Untersuchungen über die Konstitution der Säuren[1]), mit denen die vorstehend beschriebenen Beobachtungen viele Berührungspunkte haben. Ich vermeide es daher, schon jetzt auf manche naheliegenden Schlußfolgerungen einzugehen, sondern möchte dies der weiteren Entwicklung der experimentellen Untersuchungen, zu denen auch physikalisch-chemische Methoden in weitestem Maße herangezogen werden, überlassen.

Eine ausführliche *Beschreibung der Versuche*, an denen sich die Herren Th. Bersin, Dr. Fr. Montfort und Dr. W. Rosinsky mit großem Eifer und Geschick beteiligt haben, ist bereits in den Schriften der Königsberger Gelehrten-Gesellschaft[2]) gegeben worden. Aus Gründen der Raumersparnis soll von ihrer nochmaligen Wiedergabe abgesehen werden.

---

Solvatbildung mit den Anionen bzw. Kationen den Dissoziationsgrad der Elektrolyte verändern und damit die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die auffallende Wirkung des Äthers und der Phenole auf die Umlagerungsgeschwindigkeit der Säureester beruht zweifellos auf dieser Erscheinung. Ich werde auf dieselben in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

[1]) Vgl. besonders B. 58, 612 (1925); 59, 1097 (1926).

[2]) 3. Jahrgang naturwissenschaftliche Klasse, Heft 5.

Digitized by Google

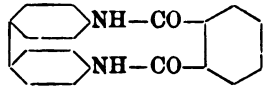
# Über die Kondensation von aromatischen Diaminen mit Dicarbonsäureanhydriden. Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen. III[1]);

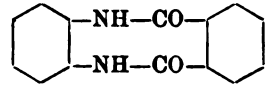
von *Richard Kuhn*, *Paul Jacob* und *Max Furter*.

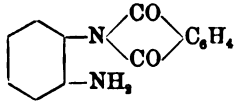
[Aus dem chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München und dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.]

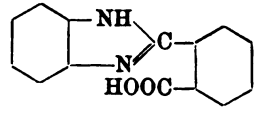
(Eingelaufen am 1. April 1927.)

Die Benzidinformel von F. Kaufler[2]) stützt sich auf Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen des als cyclisch angenommenen Monophtalylbenzidins von G. Koller[3]) (I) und analoger Phtalylverbindungen, ferner auf die Beobachtung, daß diese Verbindungen in verdünnten Säuren unlöslich und nicht diazotierbar sind. Es ist sehr bemerkenswert, daß in der Reihe der Diaminobenzole ein entsprechendes cyclisches Derivat nicht einmal vom o-Phenylendiamin bekannt ist. Denn die von F. Anderlini[4]) und von R. Meyer[5]) dafür gehaltene Verbindung (II), die vom isomeren 2-Aminophenyl-phtalimid (III) durchaus verschieden ist, stellt nach J. Thiele und K. G. Falk[6]) Phenyl-benzimidazolcarbonsäure (IV) dar.

(I) 

(II) 

(III) 

(IV) 

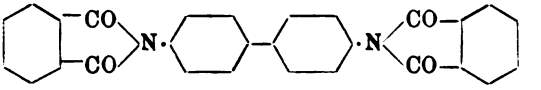
Es schien daher wenig wahrscheinlich, daß das Benzidin ein Phtalylderivat der Formel I geben würde, selbst wenn

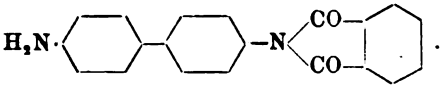
[1]) II. Mitt., B. 59, 488 (1926).
[2]) A. 351, 151 (1906); B. 40, 3250 (1907).
[3]) B. 37, 2880 (1904). [4]) G. 24, I, 145.
[5]) A. 327, 1 (1903); 347, 17 (1906). [6]) A. 347, 112 (1906).

Digitized by Google

die beiden Aminogruppen denselben Abstand hätten wie im o-Phenylendiamin.

Das Monophtalylbenzidin, nach G. Koller dargestellt, ist keine einheitliche Verbindung. Es liegt ein Gemenge von wenig N,N'-Diphtalylbenzidin (V) mit viel Monophtalylverbindung vor. Letztere wurde in reinem Zustande isoliert. Ihre Untersuchung ergab, daß nicht die cyclische Verbindung (I), sondern das asymmetrische Produkt (VI) vorliegt.[1])

(V) 

(VI) 

Sie bildet nämlich mit Benzaldehyd eine prachtvoll krystallisierende Schiffsche Base und sie läßt sich mit Amylnitrit in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol diazotieren unter Bedingungen, bei denen keine Öffnung des Phtalimidringes erfolgt. Daß F. Kaufler die Diazotierbarkeit übersah, beruht auf der ungewöhnlichen Schwerlöslichkeit des Diazoniumsalzes. Die Schwerlöslichkeit des Monophtalylbenzidins bedingt auch, daß trotz Anwesenheit einer freien Aminogruppe von wäßriger Salzsäure fast nichts aufgenommen wird. Aus der Lösung in Nitrobenzol ist durch Einleiten von Chlorwasserstoff das *Mono*-chlorhydrat leicht erhältlich, Essigsäureanhydrid liefert eine schön krystallisierende *Mono*-acetylverbindung.

Beim o-Dianisidin liegen die Verhältnisse nicht anders. Das Monophtalylderivat, dem F. Kaufler und H. Borel[2]) eine Konstitution analog I zugeschrieben haben, ist in Wirklichkeit mit einer freien Aminogruppe nach VI zu formulieren.

Es gelingt nämlich in genau gleicher Weise wie beim Benzidinderivat, eine Monobenzalverbindung darzustellen.

---

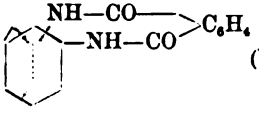
[1]) Kauflers Formulierung ist schon von H. Wieland (Diskussionsbemerkung in der Münchner Chemischen Gesellschaft 18. Jan. 1926) bezweifelt worden. [2]) B. **40**, 3253 (1907).

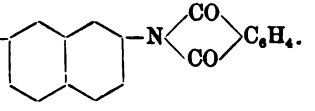


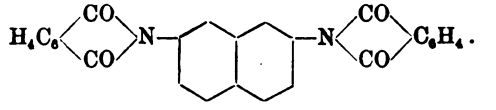
Digitized by Google

Die Diazotierbarkeit ist infolge der größeren Löslichkeit hier noch leichter nachzuweisen.

Vom 2,7-Naphtylendiamin haben F. Kaufler und U. Karrer[1]) ein monomolekulares Phtalylderivat erhalten, das sie als cyclisch (VII) ansprachen. Auch diese Verbindung ist asymmetrisch gebaut (VIII). Dies können wir durch Darstellung eines Monochlorhydrates, einer Monoacetylverbindung, vor allem aber durch Isolierung der Benzalverbindung und durch die Kupplungsreaktion beweisen.

(VII) 

(VIII) 

(IX) 

Es sind uns bei dieser Gelegenheit zwei verschiedene Modifikationen des Diphtalyl-2,7-naphtylendiamins (IX) in die Hände gefallen. Die eine ist vollkommen farblos, die zweite kanariengelb. Sie zeigen genau gleichen Schmelzpunkt und lassen sich wechselseitig ineinander verwandeln. Die Ursache dieser Chromoisomerie ist nicht bekannt.

Wenn die bisherigen Versuche die „cyclischen" Phtalylderivate aromatischer Diamine, die F. Kaufler in krystallisiertem, monomolekularem Zustande beschrieben hat, auf der ganzen Linie widerlegen[2]), so ist damit die Kauflersche Auffassung vom räumlichen Bau des Diphenyls und Naphtalins doch noch nicht als unzutreffend erwiesen. Der

---

[1]) B. **40**, 3262 (1907); U. Karrer, Diss. Zürich 1907.

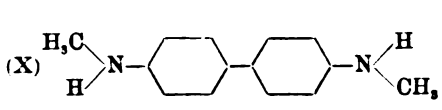
[2]) In einer im September 1926 erschienenen Abhandlung haben R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner [Soc. **127**, 2476 (1926)] für das Phtalylbenzidin von G. Koller in Übereinstimmung mit unseren Befunden Formel (VI) bewiesen. Unsere Ergebnisse sind der Münchner Chem. Gesellschaft bereits am 26. Juli 1926 vorgetragen worden mit Einschluß der Untersuchungen am Dianisidin und 2,7-Naphtylendiamin, welche über die Arbeit von R. J. W. Le Fèvre u. E. E. Turner hinausreichen.

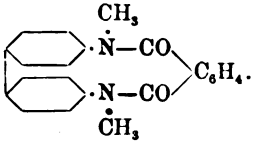
Digitized by Google

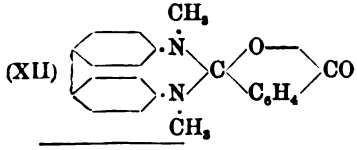
Grund ist, wie einleitend bemerkt, daß auch vom o-Phenylendiamin entsprechende Verbindungen noch unbekannt sind.

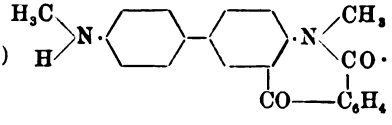
Wir haben daher einen neuen Weg zur Prüfung der Theorie eingeschlagen. Wenn man an Stelle des Benzidins ein N,N'-Dialkylbenzidin anwendet, so bleiben für die Kondensation mit Phtalsäureanhydrid nur zwei p,p'-ständige Iminogruppen übrig. Das Kondensationsprodukt kann dann nur symmetrisch gebaut und, wenn monomolekular, nur cyclisch sein.[1]) Anfangs haben wir das leicht zugängliche N,N'-Diphenylbenzidin verwendet, aber sowohl beim Verschmelzen mit Phtalsäureanhydrid als auch beim Erhitzen mit Phtalylchlorid im Rohr bis auf 180° nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. Im Dimethylbenzidin (X) von R. Willstätter und L. Kalb[2]) fanden wir ein reaktionsfähigeres Gebilde.

Man erhält daraus mit 1 Mol Phtalsäureanhydrid bei 160° und mit 1 Mol Phtalylchlorid in Pyridin bei Zimmertemperatur ein herrlich krystallisierendes, orangegelbes Kondensationsprodukt. Die Elementarzusammensetzung entspricht der Erwartung und zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen haben die einfache Molekulargröße bestätigt. Da überdies durch saure Hydrolyse Phtalsäure und N,N'-Dimethylbenzidin in nahezu berechneter Ausbeute zurückerhalten wurden, schien die cyclische Formulierung im Sinne von (XI) oder (XII) bewiesen zu sein.

(X) 

(XI) 

(XII) 

(XIII) 

[1]) Ein Diäthylbenzidin von unbekannter Darstellung und zweifelhafter Einheitlichkeit haben H. Schiff u. A. Vanni [A. 258, 363 (1890)] mit Phtalsäureanhydrid kondensiert, ohne die Konstitution des Reaktionsproduktes zu ermitteln, das sie für „cyclisch" hielten.

[2]) B. 37, 3773 (1904).



Digitized by Google

Die Reaktion hat aber einen anderen, unerwarteten Verlauf genommen. Die eine der beiden Iminogruppen ist nicht in Reaktion getreten. Das erhaltene Phtalyl-N,N'-dimethylbenzidin liefert bei der Analyse nach Zerewitinoff 1 Mol Methan und mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung. Da der Acetylkörper bei der Hydrolyse noch die berechnete Menge N,N'-Dimethylbenzidin neben Phtalsäure liefert, ist die Verdrängung einer Methylgruppe vom Stickstoff bei der Acetylierung ausgeschlossen. Für eine freie Iminogruppe spricht auch die starke Farbaufhellung beim Übergießen mit starker Salzsäure. Sie kann nicht auf Hydrolyse beruhen, da beim Verdünnen die Phtalylverbindung unverändert zurückerhalten wird. Es kann sich nur um Salzbildung handeln. Alle Beobachtungen zwingen zu einer Formulierung, in der der Phtalylrest einerseits an Stickstoff, andererseits aber an Kohlenstoff gebunden ist, wie es XIII oder XIV veranschaulicht.[1])

Überraschend dabei ist die Tatsache, daß die Verbindung als Keton verhältnismäßig leicht in Dimethylbenzidin und Phtalsäure aufgespalten wird. In der Pyrrolreihe sind ähnliche Beobachtungen schon von H. Fischer und A. Hahn[2]) beschrieben worden. Tetramethylpyrrol gibt ein Phtalid, das durch saure Verseifung unter *Sprengung einer C,C-Bindung* in Trimethylpyrrol und Phtalsäure übergeht.

Durch Einwirkung von alkoholischer Lauge auf die Acetylverbindung von (XIII) bzw. (XIV) erhielten wir eine Phtalamidsäure vom Schmelzp. 253°, deren Äquivalent-

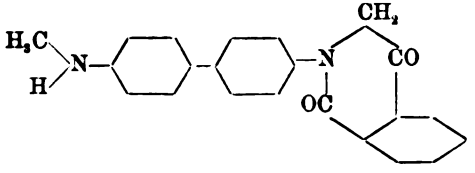
---

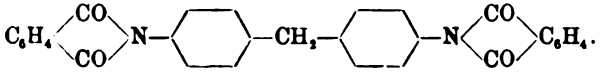
[1]) Die Methylimidbestimmungen nach Pregl-Edlbacher zeigen nur etwa eine $NCH_3$-Gruppe an, obwohl nach der Hydrolyse wieder beide $NCH_3$-Gruppen nach demselben Verfahren nachweisbar sind. Die Kondensation mit der Methylgruppe, die nach XIV zur Bildung eines 6-Ringes an Stelle eines 7-Ringes führt, würde das abweichende Verhalten des Diphenylbenzidins erklären und den hydrolytischen Zerfall der C—C-Bindung besser verständlich machen als XIII. Die Kondensation von Monomethylanilin mit Phtalsäureanhydrid, die wir zum Zwecke des Vergleichs untersuchten, verläuft normal und hat weder für die eine noch für die andere Auffassung einen Anhaltspunkt geliefert.

[2]) H. 84, 254 (1913).

Digitized by Google

gewicht die angenommene Zusammensetzung bestätigte und die sich durch Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung glatt ins Acetyl-phtalyl-dimethylbenzidin zurückverwandeln ließ.

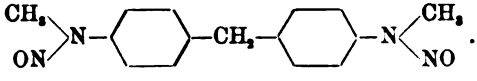
(XIV) 

(XV) 

Mit Bernsteinsäureanhydrid verläuft die Kondensation des Dimethylbenzidins genau so wie mit dem Anhydrid der Phtalsäure. Das *farblose*, monomolekulare Kondensationsprodukt nimmt leicht eine Acetylgruppe auf. Mit Phosgen in Benzol entsteht eine hochmolekulare Verbindung, die wir nicht krystallisiert erhielten.

Vom p,p'-Diaminodiphenylmethan gelang es F. Kaufler und H. Borel[1]) nicht ein Mono-phtalylprodukt zu gewinnen. Es entsteht, wie wir bestätigen können, auch mit der berechneten Menge Phtalsäureanhydrid oder Phtalylchlorid sofort die Diphtalylverbindung (XV).

Um dies zu verhindern haben wir das durch eine prachtvoll krystallisierende Dinitrosoverbindung (XVI) charakterisierte N,N'-Dimethyl-p,p'-diamino-diphenylmethan synthetisiert und der Kondensation mit Phtalsäureanhydrid unterworfen.

(XVI) 

Das Reaktionsprodukt, das pro Molekül 2 Phtalsäure- und 2 Diaminreste enthält, ist theoretisch ohne Belang.

Die beschriebenen Phtalylderivate aromatischer Diamine geben charakteristische Farbreaktionen, durch die sie sich vielfach von den zugrunde liegenden Basen[2]) unterscheiden. Man löst 2—5 mg Substanz

[1]) B. **40**, 3253 (1907); H. Borel, Diss. Zürich 1907.

[2]) Über die Farbreaktionen der freien Basen vgl. P. Julius, **M. 5**, 194 (1884); W. Schlenk, H. Keller u. A. Knorr, **A. 368**, 271 (1909); J. Moir, **C. 1914**, II, 327; R. Willstätter u. L. Kalb, **B. 37**, 3773 (1904).

Digitized by Google

in etwa 1 ccm konz. Schwefelsäure und fügt mit einem Glasstab 1 Tropfen verdünnter Kaliumbichromatlösung zu.

| Substanz | Farbe in konz. $H_2SO_4$ | Farbe auf Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ |
|---|---|---|
| Benzidin . . . . . | farblos | tiefblau |
| Monophtalylbenzidin . . | rotbraun | blauviolett —→ olive |
| Di-phtalylbenzidin . . . | citronengelb | tiefblau |
| Dianisidin . . . . . | farblos | blutrot |
| Monophtalyldianisidin . | hellrot | smaragdgrün |
| Dimethylbenzidin . . . | farblos | blutrot ($FeCl_3$) |
| Phtalyl-dimethylbenzidin | citronengelb | blauviolett —→ olive |

Für die Frage nach dem räumlichen Bau mehrkerniger aromatischer Verbindungen erhellt aus unseren Versuchen, daß selbst unter günstigsten Bedingungen, wie sie das Herauspräparieren zweier reaktionsfähiger Wasserstoffatome im N,N'-Dimethylbenzidin und im N,N'-Dimethyldiamino-diphenylmethan zu gewährleisten schien, Ringschlüsse im Sinne von F. Kaufler nicht stattfinden. Nachdem auch die Angaben der älteren Literatur über cyclische Carbonyl-, Thiocarbonyl- und Oxalylderivate des Benzidins durch R. J. W. Le Fèvre und E. E. Turner[1]) berichtigt worden sind, bleibt für die Vorstellungen F. Kauflers keine Stütze mehr übrig. Die Erklärung der optischen Isomerien bei Diphensäuren läßt sich damit, wie es die folgende Abhandlung versucht, auf neuem Wege anbahnen. Dabei bleibt vorerst die Möglichkeit bestehen, daß der Bau des Diphenyls im unsubstituierten Zustande der Kauflerschen Formel entspricht, wie E. Mack[2]) in geistvoller Weise aus dem quantitativen Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit mit derjenigen des Benzols, Naphtalins und Anthracens schließt, ohne freilich den Temperaturkoeffizienten der Diffusionsgeschwindigkeit genügend zu berücksichtigen.

[1]) Soc. 127, 2476 (1926).
[2]) Am. Soc. 47, 2480 (1925).

Digitized by Google

## Beschreibung der Versuche.

*Asymmetrisches Mono-phtalylbenzidin.*

18,4 g Benzidin werden mit 14 g Phtalsäureanhydrid (95 Proc. d. Th.) in wäßriger Suspension (400 ccm) 6 Stunden unter Rühren am Rückflußkühler gekocht.[1]) Das Reaktionsprodukt wird heiß abfiltriert, mit verdünntem Ammoniak und verdünnter Salzsäure gewaschen und scharf getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol erhält man ein Produkt, das neben den wetzsteinförmigen Krystallen der Monophtalylverbindung in geringer Menge noch die charakteristischen großen gelben Tafeln des Diphtalylbenzidins erkennen läßt. Zur Trennung wird mit siedendem Cyclohexanol ausgezogen, in dem die Diphtalylverbindung sehr schwer löslich ist. Beim langsamen Erkalten der Cyclohexanollösung krystallisiert das Monophtalylbenzidin in schönen gelbbraunen, wetzsteinförmigen breiten Nadeln[2]), die bei 307° (korr.) schmelzen. Ausbeute 28 g. Zur Analyse wurde aus wenig Pyridin, dann nochmals aus Cyclohexanol umkrystallisiert.

0,2152 g Subst.: 0,6021 g $CO_2$, 0,0912 g $H_2O$. — 3,58 mg Subst.: 0,296 ccm N (22°, 712 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{14}N_2O_2$ | Ber. | C 76,43 | H 4,46 | N 8,92 |
| | Gef. | „ 76,33 | „ 4,74 | „ 8,96. |

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Aceton, mäßig löslich in siedendem Nitrobenzol und Cyclohexanol, leicht löslich in heißem Pyridin und Phenol. Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe.

Zur *Diazotierung* wird die fein gepulverte Substanz in 20-proc. Salzsäure suspendiert. Bei Zusatz des Nitrits verwandelt sie sich langsam in ein farbloses, sehr schwer lösliches Diazoniumsalz. Filtriert man ab, so gibt die

---

[1]) Nach der Vorschrift von G. Koller (B. 37, 2880) entstehen etwa 30 Proc. Diphtalylverbindung, deren Abtrennung anfangs große Schwierigkeiten bereitete.

[2]) Mitunter erhält man moosähnliche Gebilde von gleichem Schmelzpunkt und gleicher Farbe.

Digitized by Google

Lösung nicht die geringste Farbreaktion mit alkalischer R-Salzlösung. Benutzt man aber die Suspension zur Kuppelung, so entsteht eine klare tief kirschrote Lösung, aus der sich durch Aussalzen das Farbsalz, durch Ansäuern die Farbsäure gewinnen läßt. Diazotierung und Kuppelung gelingen in gleicher Weise, wenn man die Substanz in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol aufschlämmt und Amylnitrit zusetzt.

Das *Chlorhydrat* des Phtalylbenzidins erhielten wir als feines Krystallpulver durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die warme Nitrobenzollösung. Über 310° tritt allmählich Zersetzung ein.

5,05 mg Subst.: 0,363 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{20}H_{14}N_2O_2$, HCl Ber. N 7,99 Gef. N 8,00.

*N-Acetyl-N'-phtalylbenzidin* entsteht bei der Acetylierung des Mono-phtalylbenzidins in Pyridinlösung mit Essigsäureanhydrid. Aus Nitrobenzol verfilzte Stäbchen, aus Eisessig abgeschrägte Blättchen, aus Amylalkohol farblose Stäbchen. Schmelzp. 332° (korr.).

0,1023 g Subst.: 0,3263 g $CO_2$, 0,0497 g $H_2O$. — 4,556 mg Subst.: 0,328 ccm N (20,5°, 718 mm).

$C_{22}H_{16}O_3N_2$ Ber. C 74,16 H 4,49 N 7,87
Gef. „ 74,00 „ 4,62 „ 7,91.

*N-Benzyliden-N'-phtalylbenzidin.* Man kocht 2 g Monophtalylbenzidin mit 60 g Benzaldehyd, wobei nach einiger Zeit alles in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert die Benzalverbindung in nahezu berechneter Menge aus. Sie wird zur Reinigung nochmals aus Benzaldehyd umkrystallisiert und mit Ligroin zur Entfernung von Benzoesäure ausgekocht. Aus Nitrobenzol erhält man große strohgelbe Prismen vom Schmelzp. 339° (korr.).

0,1146 g Subst.: 0,3393 g $CO_2$, 0,0464 g $H_2O$. — 0,1183 g Subst.: 0,3489 g $CO_2$, 0,0487 g $H_2O$. — 5,043 mg Subst.: 0,335 ccm N (23°, 726 mm). — 3,373 g Subst.: 0,227 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{27}H_{18}N_2O_2$ Ber. C 80,60 H 4,48 N 6,97
Gef. „ 80,77, 80,46 „ 4,53, 4,61 „ 7,32, 7,42.

*Diphtalylbenzidin.*

Die reine Verbindung krystallisiert aus Nitrobenzol in rechtwinkligen, an den Enden abgeschrägten Tafeln, die

Digitized by Google

bei 394° (korr.) schmelzen[1]) und bei höherer Temperatur unzersetzt sublimieren. Die seideglänzenden gelben Krystalle zeigen grünen Oberflächenschimmer, beim Zerreiben erhält man ein citronengelbes Pulver.

0,1806 g Subst.: 0,5008 g $CO_2$, 0,0605 g $H_2O$. — 5,86 mg Subst.: 0,342 ccm N (24°, 719 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{28}H_{16}N_2O_4$ | Ber. | C 75,68 | H 3,60 | N 6,31 |
| | Gef. | „ 75,65 | „ 3,75 | „ 6,36. |

*Mono-phtalyl-o-dianisidin.*

Aus reinstem, mehrfach umkrystallisiertem o-Dianisidin nach F. Kaufler und H. Borel. Das dunkelviolette Rohprodukt wird aus Amylalkohol, dann aus wäßrigem Pyridin unter Zusatz von Tierkohle, zuletzt wiederum aus Amylalkohol umkrystallisiert und in hell kanariengelben Blättchen vom Schmelzp. 221° (korr.) erhalten.

20,90 mg Subst.: 54,06 mg $CO_2$, 9,70 mg $H_2O$. — 2,166 mg Subst.: 0,153 ccm N (24°, 720 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{16}N_2O_4$ | Ber. | C 70,59 | H 4,81 | N 7,49 |
| | Gef. | „ 70,57 | „ 5,19 | „ 7,69. |

Die Diazotierung wurde sowohl in wäßriger Salzsäure, als auch in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol mit Amylnitrit genau wie beim Phtalylbenzidin vorgenommen. Das Diazoniumsalz ist hier nicht ganz so schwer löslich. Der mit alkalischer R-Salzlösung entstehende Azofarbstoff ist himbeerrot.

Das *Chlorhydrat* fällt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine verdünnt amylalkoholische Lösung in fast farblosen Nadeln aus. Schmelzp. 278° (unkorr., unter Zersetzung).

3,448 mg Subst.: 0,215 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{22}H_{16}N_2O_4$, HCl Ber. N 6,88 Gef. N 6,94.

*N-Benzyliden-N'-phtalyl-o-dianisidin* bleibt bei der Darstellung, die derjenigen des N-Benzyliden-N'-phtalylbenzidins entspricht, im Benzaldehyd gelöst und wird daraus durch Zusatz von Äther in rosettenförmig angeordneten, spitzwinkligen ockergelben Blättchen abgeschieden. Nach wiederholtem Umfällen aus Benzaldehyd mit Äther liegt der Schmelzpunkt bei 200° (korr.)

[1]) Schmelzpunktsbestimmung nach O. Gerngross u. M. Dunkel, B. **57**, 739 (1924).

Digitized by Google

4,228 mg Subst.: 0,237 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{29}H_{22}N_2O_4$ Ber. N 6,06 Gef. N 6,24.

Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Petroläther.

*N-Acetyl-N'-phtalyl-o-dianisidin* krystallisiert aus Eisessig-Wasser in farblosen Prismen vom Schmelzp. 298° (korr.).

2,702 mg Subst.: 0,170 ccm N (25°, 720 mm).

$C_{24}H_{20}N_2O_5$ Ber. N 6,73 Gef. N 6,83.

### *N,N'-Dimethylbenzidin.*

Es ist vorteilhaft, die Verseifung der Ditoluolsulfoverbindung statt mit wasserhaltiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade mit 5 Teilen 25-proc. Salzsäure im Einschlußrohr vorzunehmen. Wir erhitzen 5—6 Stunden auf 160 bis 170°. Nach dem Öffnen der Röhren wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Ätherrückstand erstarrt sofort krystallin und wird unter Zusatz von etwas Tierkohle aus wäßrigem Alkohol gereinigt. Die beim Verseifen mit Schwefelsäure auftretenden, in Ligroin unlöslichen braunen Anteile bilden sich bei der beschriebenen Arbeitsweise nicht. Nach wiederholter Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol schmelzen die farblosen Nadeln konstant bei 81 bis 82°. R. Willstätter und L. Kalb geben 74—76° an. Ausbeute 90 Proc. d. Th.

4,985 mg Subst.: 0,599 ccm N (18°, 720 mm). — 6,56 mg Subst.: 12,81 mg AgJ (Pregl-Edlbacher). — 0,0406 g Subst.: 8,25 ccm Methan (0°, 760 mm, Zerewitinoff).

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{14}H_{16}N_2$ | Ber. | N 13,20 | $NCH_3$ 27,3 | akt. H | 2,00 |
| | Gef. | „ 13,35 | „ 24,1 | „ | 1,94. |

Der Schmelzpunkt des *Dichlorhydrates* liegt nicht bei 149°, sondern bei 249° (unkorr.).

0,158 g Subst.: 11,09 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge in 50-proc. Methylalkohol (Phenolphtalein).

$C_{14}H_{16}N_2$, 2HCl Ber. HCl 25,96 Gef. HCl 25,96.

Die *Diacetylverbindung* krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in farblosen, charakteristisch gefiederten Nadeln vom Schmelzp. 242° (korr.).

Digitized by Google

5,321 mg Subst.: 0,480 ccm N (28°, 720 mm). — 4,590 mg Subst.: 8,387 mg AgJ (Pregl-Edlbacher).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{20}N_2O_2$ | Ber. N 9,46 | $NCH_3$ | 10,2 |
| | Gef. „ 9,33 | „ | 11,6. |

*N,N'-Dimethyl-phtalylbenzidin.*

4 g Dimethylbenzidin werden mit der berechneten Menge (2,79 g) fein gepulvertem Phtalsäureanhydrid im Paraffinbad erhitzt. Bei 160° ist das Gemisch vollständig geschmolzen und die Abspaltung von Wasser (Mischprobe mit Eis ± 0°) beginnt, wobei die Masse erstarrt. Man beläßt noch etwa 1 Stunde bei 160°. Nach dem Erkalten wird fein verrieben, mit absolutem Alkohol ausgekocht und zweimal aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert. Ausbeute 5,2 g (80 Proc. d. Th.). Zur vollkommenen Reinigung krystallisieren wir noch aus viel Amylalkohol und aus viel Aceton um. Schmelzp. 276° (korr). Aus Amylalkohol große goldgelbe schmetterlingsähnliche Zwillinge, aus Aceton rosettenförmig angeordnete kleine dicke Nädelchen von gleicher Farbe.

0,1106 g Subst.: 0,3121 g $CO_2$, 0,0505 g $H_2O$. — 21,12 mg Subst.: 59,48 mg $CO_2$, 9,81 mg $H_2O$. — 4,044 mg Subst: 0,320 ccm N (21°, 718 mm). — 3,828 mg Subst.: 0,298 ccm N (20°, 714 mm). — 8,56 mg Subst.: 6,14 mg AgJ (Pregl-Edlbacher). — 15,39 mg Subst.: 9,52 mg AgJ.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{18}N_2O_2$ | Ber. | C 77,19 | H 5,26 | N 8,19 | $NCH_3$ | 17,95 |
| | Gef. | „ 76,98 | „ 5,11 | „ 8,62 | „ | 8,86 |
| | „ | „ 76,83 | „ 5,19 | „ 8,52 | „ | 7,64. |

Mol.-Gew. nach Rast: 0,165 mg Subst. in 6,199 mg Campher: $\Delta = 3{,}5°$, 3,5°. — In Phenol (kryoskopisch, K = 7800): 0,141 g und 0,273 g Subst. in 24,5 g Phenol: $\Delta = 0{,}141°$ und 0,286°. — In Chinolin (ebullioskopisch, K = 5330): 0,1224 g und 0,2112 g Subst. in 19,5 g Chinolin: $\Delta = 0{,}122°$ und 0,215°.

| | |
|---|---|
| $C_{22}H_{18}N_2O_2$ | Ber. 342 |
| | Gef. 310,310 (Campher), 318,304 (Phenol), 273,268 (Chinolin). |

0,1045 g Subst.: 6,51 ccm Methan (0°, 760 mm, Zerewitinoff).

Ber. akt. H 1,00 Gef. akt. H 0,96.

Das N,N'-Dimethylphtalylbenzidin ist in verdünnten Säuren auch in der Hitze unlöslich. Beim Übergießen mit

Digitized by Google

starker Salzsäure tritt aber unter starker Farbaufhellung Salzbildung ein. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung schon in der Kälte mit citronengelber Farbe. In Methyl- und Äthylalkohol ist sie nur sehr wenig löslich, ebenso in Essigester, Äther und Benzol, etwas leichter in heißem Aceton und Amylalkohol, leicht in siedendem Nitrobenzol und Pyridin.

In einer Ausbeute von 90 Proc. d. Th. ist derselbe Körper auch durch Kondensation von Dimethylbenzidin mit Phtalylchlorid in Pyridinlösung erhalten worden. Schmelz- und Mischprobe 276° (korr.).

*Saure Verseifung.* 1,6 g Substanz wurden mit 10 Teilen 25-proc. Salzsäure 6 Stunden auf 160—170° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten 0,6 g Phtalsäure aus. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und die Base acetyliert. Wir erhielten 1,05 g reines Diacetyl-dimethyl-benzidin vom Schmelz- und Misch-schmelzp. 242° (korr.).

Die *Acetylierung* erfolgte mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in der Wärme. Das Acetyl-phtalyl-dimethylbenzidin krystallisiert aus Alkohol in farblosen verfilzten Nädelchen, die scharf bei 216° (korr.) schmelzen.

0,1470 g Subst.: 0,4008 g $CO_2$, 0,0663 g $H_2O$. — 5,213 mg Subst.: 0.492 ccm N (25°, 718 mm). — 0,216 mg Subst. in 4,584 mg Campher: $\Delta = 5,7°$.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{24}H_{20}N_2O_3$ | Ber. | C 74,9 | H 5,2 | N 7,3 | M.-G. 384 |
| | Gef. | „ 74,4 | „ 5,0 | „ 7,9 | „ 318. |

Mit Methylmagnesiumjodid nach Zerewitinoff wird kein Gas entwickelt.

*Saure Verseifung des Acetylkörpers.* Sie erfolgte wie beim Phtalyl-dimethylbenzidin selbst. Aus 1,5 g wurden 0,55 g Phtalsäure und 0,62 g bei 74—76° schmelzendes Dimethylbenzidin erhalten, dessen Diacetylverbindung bei 243° (korr.) schmolz. Misch-Schmelzpunkt bei derselben Temperatur.

4,722 mg Subst.: 8,507 mg AgJ (Pregl-Edlbacher). — 5,421 mg Subst.: 0,515 ccm N (28°, 720 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{20}N_2O_2$ | Ber. | N 9,46 | $NCH_3$ 10,2 |
| | Gef. | „ 9,85 | „ 11,5. |

Digitized by Google

*Alkalische Verseifung des Acetylkörpers.* 0,200 g Subst. wurden in alkoholischer Lösung mit $^n/_{10}$ alkoholischer Kalilauge in der Wärme titriert (Phenolphtalein). Der Endpunkt wurde erst nach *6 Stunden* erreicht. Ber. 5,49 ccm, gef. 5,40 ccm $^n/_{10}$-KOH für 1 Mol Alkali auf 0,200 g $C_{24}H_{20}N_2O_3$. Beim Ansäuern fiel die Phtalaminsäure in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 253° (korr.) aus. Sie wurde in Pyridin gelöst und mit alkoholischer KOH titriert, wobei der Umschlagspunkt *sofort* erreicht wurde. 0,160 g verbrauchten 4,25 ccm $^n/_{10}$-KOH statt 4,21 ccm, die sich für $C_{24}H_{22}N_2O_4$ berechnen.

*N,N'-Dimethyl-succinyl-benzidin.*

2,12 g Dimethylbenzidin werden mit 1 g Bernsteinsäureanhydrid (1 Mol) fein verrieben und im Ölbad erhitzt. Bei 130° ist alles klar geschmolzen. Gegen 150° beginnt die Abspaltung von Wasser und nach $^1/_4$ Stunde ist die Schmelze erstarrt. Man pulverisiert, kocht mit Alkohol aus und krystallisiert aus Aceton um. Lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 269° (korr.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Nitrobenzol in der Wärme, leicht in Pyridin. Ausbeute 75 Proc. d. Th.

5,790 mg Subst.: 0,539 ccm N (27°, 716 mm). — 0,273 mg Subst. in 6,153 mg Campher: $\Delta = 6{,}0°$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{18}N_2O_2$ | Ber. | N 9,53 | M.-G. 294 |
| | Gef. | „ 9,61 | „ 295. |

Die *Acetylverbindung* $C_{20}H_{20}N_2O_3$ krystallisiert aus Alkohol in schimmernden Blättchen vom Schmelzp. 292° (korr.).

*N,N'-Dimethyl-phtal-dianilid.*

Man erhitzt äquimolare Mengen von Monomethylanilin und Phtalsäureanhydrid auf 180—200°. Aus Alkohol farblose, wetzsteinförmige Krystalle vom Schmelzp. 186,5° (korr.).

5,61 mg Subst.: 0,410 ccm N (20°, 725 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{22}H_{20}N_2O_2$ | Ber. | N 8,14 | Gef. N 8,12. |

*Kondensation von N,N'-Dimethylbenzidin mit Phosgen.*

1,0 g Dimethylbenzidin wurde in heißem Toluol gelöst und mit 2,35 g einer 20-proc. Lösung von Phosgen in

Digitized by Google

Toluol versetzt. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und zur Entfernung von gebildetem Chlorhydrat mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen wurde. Das gelbstichige Kondensationsprodukt ist in der Hitze in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol leicht löslich. Es fällt aber aus all diesen Lösungsmitteln beim Erkalten amorph aus. Die Molekulargewichtsbestimmung in Campher spricht für ein tetramolekulares Produkt.

0,095 mg Subst. in 4,17 mg Campher: $\Delta = 1{,}0^0$. M.-G. = 910.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$ 238; für $(C_{15}H_{14}N_2O)_4$ 952.

*Diphtalyl-diaminodiphenylmethan.*

Der Versuch, zur Monophtalylverbindung durch Einwirkung von 1 Mol Phtalylchlorid auf das Diamin zu gelangen, hat ausschließlich das Disubstitutionsprodukt geliefert.

5,3 g p,p'-Diamino-diphenylmethan, in Pyridin gelöst, werden in der Siedehitze innerhalb 1 Stunde mit 4,75 g (95 Proc. d. Th.) Phtalylchlorid in Pyridinlösung versetzt. Man gießt in viel Wasser, kocht das Rohprodukt mit Alkohol aus und krystallisiert aus siedendem Nitrobenzol um. Schöne watteähnlich verfilzte dünne Nadeln vom konstanten Schmelzp. 313° (korr.). Das Produkt ist identisch mit der nach F. Kaufler und H. Borel aus Phtalsäureanhydrid und dem Diamin gewonnenen Verbindung, die entgegen der Angabe der Literatur (324—326°) ebenfalls bei 313° (korr.) schmilzt.

5,231 mg Subst.: 0,322 ccm N (28°, 718 mm).

$C_{29}H_{16}N_2O_4$ Ber. N 6,15 Gef. N 6,39.

Aus Benzaldehyd, womit keine Schiffsche Base gebildet wird, erhält man die Substanz in prachtvollen langen Nadeln.

*N-N'-Di-p-toluolsulfo-p,p'-diamino-diphenylmethan.*

Man suspendiert 19,8 g Diaminodiphenylmethan in 300 ccm Wasser und gibt unter Erwärmen auf dem Wasserbade während 1 Stunde 54 g (3 Mole) p-Toluolsulfochlorid in kleinen Portionen zu. Am Boden des Kolbens setzt sich ein dickes braunes Öl ab. Unter

Digitized by Google

fortgesetztem Erhitzen und starkem Rühren tropft man im Laufe von zwei weiteren Stunden 300 g 8-proc. Natronlauge zu. Dabei trübt sich die Lösung anfangs milchig, zuletzt geht alles klar in Lösung. Man läßt erkalten und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die ausfallende Toluolsulfoverbindung wird zur Reinigung zunächst nochmals in Lauge gelöst und mit Säure gefällt, zuletzt aus Eisessig umkrystallisiert. Farblose, perlkettenförmig angeordnete Krystallaggregate. Schmelzp. 164° (korr.). Ausbeute 48 g (95 Proc. d. Th.).

7,360 mg Subst.: 0,401 ccm N (29°, 718 mm).

$C_{27}H_{26}N_2O_4S_2$ Ber. N 5,54 Gef. N 5,59.

Die Verbindung ist gut löslich in Alkohol, Aceton und in Eisessig, der sich zum Umkrystallisieren am besten eignet.

*N,N'-Dimethyl-p,p'-diaminodiphenylmethan.*

36 g Ditoluolsulfoverbindung werden in 500 ccm Aceton gelöst und 72 ccm 8-proc. Natronlauge zugegeben. In die klare Lösung trägt man im Laufe von 6 Stunden abwechslungsweise 32 g Dimethylsulfat (200 Proc. d. Th.), die man mit Aceton verdünnt, und 140 ccm 8-proc. Natronlauge in kleinen Anteilen ein. Die Dimethylverbindung setzt sich zum Teil als hellbraunes Öl ab, der Rest wird der alkalischen Lösung mit Äther entzogen. Ausbeute 20 g (53 Proc. d. Th.). Zur Abspaltung der Toluolsulforeste wird das Öl mit 200 ccm 25-proc. Salzsäure 7 Stunden auf 165° erhitzt. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie beim Dimethylbenzidin angegeben. Wir erhielten 4,3 g (60 Proc. d. Th.) eines hellbräunlichen Öles, das auch bei längerem Stehen nicht krystallisierte. Zur Reinigung stellten wir die *Dinitrosoverbindung* dar. Sie entsteht in sehr guter Ausbeute und krystallisiert aus Alkohol in herrlichen, grünschimmernden gelben Blättchen vom Schmelzp. 99° (korr.).

3,763 mg Subst.: 0,725 ccm N (27°, 716 mm).

$C_{15}H_{16}N_4O_2$ Ber. N 19,71 Gef. N 19,89.

Das durch Verseifen mit konz. Salzsäure in der Wärme erhaltene freie N-N'-Dimethyl-p,p'-diamino-diphenylmethan stellte wiederum ein dickflüssiges Öl dar, das jede Krystallisationsfreudigkeit vermissen ließ.

Digitized by Google

*N-N'-Dimethyl-phtalyl-p,p'-diamino-diphenylmethan.*

0,72 g Dimethyl-diamino-diphenylmethan mit 0,48 g Phtalsäureanhydrid innig vermengt, werden auf 190° erhitzt. Die anfangs dünne Schmelze erstarrt unter Abgabe von Wasser nach einiger Zeit. Die fein gepulverte Masse wird mit Alkohol ausgekocht. Aus heißem Nitrobenzol, Pyridin und Eisessig fällt der Körper beim Erkalten amorph aus. Schmelzp. 221° unscharf.

4,905 mg Subst.: 0,372 ccm N (29°, 718 mm). — 0,263 mg Subst.: in 5,73 mg Campher: $\Delta = 2{,}6°$.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $(C_{23}H_{20}N_2O_2)_2$ | Ber. | N 7,87 | M.-G. = 712 |
| | Gef. | „ 7,79 | „ = 720. |

*Monophtalyl-2,7-naphtylendiamin.*

Nach F. Kaufler und U. Karrer dargestellt, enthält die Substanz nach unseren Beobachtungen stets Diphtalylverbindung. Durch Fraktionieren aus Aceton gelingt die Trennung. Die leicht löslichen Fraktionen werden abwechselnd aus Dimethylanilin und aus Benzol umkrystallisiert. Ockergelbe, zu Drusen verwachsene Stäbchen vom Schmelzp. 249° (korr.). Kaufler und Karrer geben als konstanten Schmelzp. 215° an und geringere Löslichkeit als beim Diphtalyl-2,7-naphtylendiamin, während wir das Umgekehrte finden.

0,1382 g Subst.: 0,3811 g $CO_2$, 0,0560 g $H_2O$. — 4,498 mg Subst.: 0,406 ccm N (23°, 717 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{12}N_2O_2$ | Ber. | C 75,00 | H 4,17 | N 9,72 |
| | Gef. | „ 75,23 | „ 4,53 | „ 9,82. |

Schwer löslich in Äther und Benzin, mäßig löslich in heißem Äthyl- und Amylalkohol, leicht löslich in Nitrobenzol, Chloroform und Dimethylanilin. Liefert in salzsaurer Suspension ein schwer lösliches Diazoniumsalz, das mit alkalischer R-Salzlösung einen roten Azofarbstoff liefert.

*Acetylverbindung.* Aus Eisessig blaßgelbe Nädelchen. Schmelzpunkt 306° (korr.).

5,283 mg Subst.: 0,405 ccm N (18°, 721 mm).

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{20}H_{14}N_2O_3$ | Ber. | N 8,49 | Gef. N 8,53. |

Digitized by Google

Die braunstichig gelbe *Benzalverbindung* fällt man aus der erkalteten Benzaldehydlösung mit Ligroin. Nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol liegt der Schmelzpunkt bei 150°. Beim längeren Aufbewahren über Chlorcalcium trat unter oberflächlicher Rötung geringe Zersetzung ein.

6,13 mg Subst.: 0,426 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{25}H_{16}N_2O_2$ Ber. N 7,45 Gef. N 7,73.

*Diphtalyl-2,7-naphtylendiamin.*

Diese Verbindung existiert in einer farblosen und in einer grünstichig kanariengelben Modifikation, die beide bei 314° (korr.) schmelzen. Aus siedendem Amylalkohol erhält man die gelbe Form in dünnen Stäbchen, durch längeres Kochen mit Pyridin die farblose Verbindung von ähnlicher Krystallgestalt. Aus Aceton, auch aus Pyridin wurden gelegentlich beide Modifikationen nebeneinander erhalten. Durch aufeinanderfolgende Krystallisation aus Amylalkohol und aus Pyridin kann man beliebig oft die farblose Modifikation in die gelbe und die gelbe in die farblose Modifikation verwandeln.

*Farblose Modifikation.* 20,385 mg Subst.: 55,51 mg $CO_2$, 6,35 mg $H_2O$. — 3,886 mg Subst.: 0,243 ccm N (22°, 716 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{26}H_{14}N_2O_4$ | Ber. | C 74,62 | H 3,37 | N 6,70 |
| | Gef. | „ 74,29 | „ 3,49 | „ 6,82. |

*Gelbe Modifikation.* 20,98 mg Subst.: 57,31 mg $CO_2$, 6,45 mg $H_2O$. — 5,453 mg Subst.: 0,341 ccm N (19,5°, 716 mm).

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C_{26}H_{14}N_2O_4$ | Ber. | C 74,62 | H 3,37 | N 6,70 |
| | Gef. | „ 74,52 | „ 3,44 | „ 6,88. |



Digitized by Google

# Über die Racemisierung optisch aktiver Diphensäuren und über die Schwingungen der Benzolkerne im Diphenylsystem. (Zur Stereochemie aromatischer Verbindungen, IV)[1]);

von *Richard Kuhn* und *Otto Albrecht.*

(Aus dem Labor. f. allgem. und analyt. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.)

[Eingelaufen am 1. April 1927.]

## I. Fragestellung.

Aus Messungen der 1. und 2. Dissoziationskonstanten des Benzidins haben R. Kuhn und F. Zumstein[2]) berechnet, daß die Entfernung der beiden Aminogruppen mindestens 7,5 Å beträgt, ein Wert, der mit der ebenen Anordnung der beiden Benzolkerne sehr gut übereinstimmt, mit F. Kauflers Formel des Benzidins, die einen Abstand der Aminogruppen von etwa 1,5 Å erwarten läßt, aber nicht in Einklang zu bringen ist. Es liegt im Wesen des eingeschlagenen Verfahrens, daß das Ergebnis nur für die Ionen des Benzidins Geltung beansprucht, deren Bildung bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten nicht zu umgehen war. Es blieb ungewiß, ob die Ionen infolge elektrostatischer Abstoßung der geladenen Aminogruppen eine andere Konfiguration besitzen wie die freie Base oder nicht. Ein Weg zur experimentellen Prüfung dieser Möglichkeit ist bereits angedeutet worden: „Es besteht die Aussicht, durch Untersuchung von Racemisierungserscheinungen an optisch-aktiven Diphenylderivaten einen Einblick in die Beweglichkeit des Diphenylsystems zu gewinnen.“[3]) Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir physikalisch-chemische Messungen an den von J. Kenner entdeckten optisch aktiven Diphensäuren in Angriff genommen.

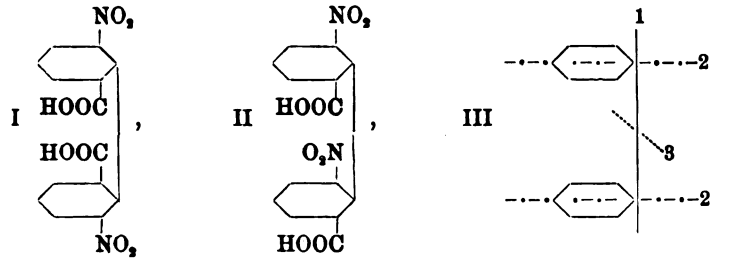
Zu Beginn unserer Versuche war folgende Überlegung

[1]) III. Mitt. voranstehend. [2]) B. 59, 488 (1926).
[3]) R. Kuhn u. F. Zumstein, a. a. O. S. 498.

Digitized by Google

leitend[1]): Wenn von den beiden als raumisomer beschriebenen o-o'-Dinitro-diphensäuren[2]), von denen nur eine in optische Antipoden spaltbar sein sollte, die optisch aktive Modifikation (I), wie G. H. Christie und J. Kenner[3]) angeben, leicht der Racemisierung unterliegt, so muß die Untersuchung des Racemisierungsproduktes und die Prüfung der unspaltbaren o-o'-Dinitrodiphensäure (II) unter gleichen äußeren Bedingungen gestatten die Schwingungsachsen der Benzolkerne zu bestimmen. Es sind nämlich Schwingungen um folgende Hauptachsen in Betracht zu ziehen:

1. Die Benzolkerne schwingen um die Diphenylbindung. Dieser Vorgang kann, wie die Betrachtung am Modell (III) ergibt, niemals zum Verschwinden der optischen Aktivität




führen und ist auf Grund der Beobachtung von G. H. Christie und J. Kenner auszuschließen. Jedenfalls sind Schwingungen um die Achse 1 allein für die Erklärung der Racemisierung unzureichend.

2. Die Benzolkerne schwingen um die 1,4-Achsen. In diesem Falle wird Racemisierung eintreten, es wird aber intermediär die Konfiguration der unspaltbaren Dinitrodiphensäure durchlaufen und erst aus dieser entsteht das Spiegelbild des Ausgangsstoffes. Wenn daher die Umlagerung der d-Säure zur d,l-Säure führt, so muß unter gleichen Bedingungen auch die meso-Säure in d,l-Säure übergehen. Entsteht anderseits aus der d-Säure die unspaltbare o-o'-

[1]) Vorgetragen in der Münchner Chemischen Gesellschaft am 19. Januar 1926.

[2]) Vgl. neben der Originalliteratur A. F. Holleman, Lehrbuch d. org. Chemie, 17. Aufl., S. 436, Berlin u. Leipzig 1924.

[3]) Soc. 121, 614 (1922).



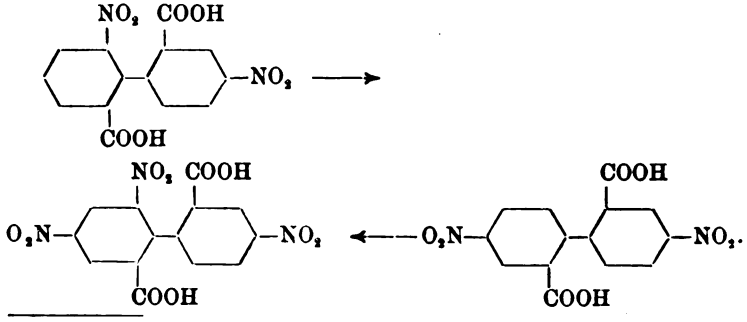
Digitized by Google

Dinitrodiphensäure, so ist dadurch die Rotation um Achse 2 (III) direkt dargetan.

3. Die Schwingungsachse liegt senkrecht zur Diphenylbindung und senkrecht zu den parallelen 1,4-Achsen der Benzolkerne: Dann wird der Verlust der optischen Aktivität bedingt sein durch Übergang der d-Säure in d,l-Säure, ohne daß zwischendurch die meso-Säure entsteht und letztere wird sich unter gleichartigen Bedingungen nicht in die d,l-Säure umlagern lassen.

Die experimentellen Tatsachen, auf die sich obige Überlegung stützt, haben sich jedoch in zweifacher Hinsicht als unzutreffend erwiesen. Einerseits haben wir festgestellt, daß die optisch aktive o-o'-Dinitrodiphensäure entgegen der Angabe von G. H. Christie und J. Kenner[1]) außerordentlich stabil ist. Während die englischen Autoren Rückgang des Drehungsvermögens bei Zimmertemperatur beschreiben, gelang es uns nicht einmal durch Erhitzen mit Sodalösung unter Druck auf 150° oder durch langandauerndes Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder durch Verbacken mit Aluminiumchlorid Racemisierung zu erzwingen.

Anderseits ist der Konstitutionsbeweis für die als unspaltbar angenommene zweite o-o'-Dinitrodiphensäure in der Zwischenzeit durch G. H. Christie, A. Holderness und J. Kenner[2]) als irrtümlich erwiesen worden. Es liegt eine o-p'-Dinitro-diphensäure vor, da sie in eine Trinitrodiphensäure überführbar ist, die mit der aus p-p'-Dinitrodiphensäure gewonnenen übereinstimmt.




[1]) Soc. 121, 614 (1922). [2]) Soc. 129, 671 (1926).

Digitized by Google

Die o-p'-Dinitrodiphensäure konnten Christie, Holderness und Kenner durch Fraktionierung der Chininsalze ebenfalls in optische Antipoden auflösen.

Wenn somit sämtliche Voraussetzungen zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage dahingeschwunden sind, so haben unsere Versuche doch zur Feststellung einiger Tatsachen geführt, die von einer neuen Seite Licht auf das Problem des Diphenyls werfen.

## II. Der derzeitige Stand des Diphenylproblems.

### *1. Experimentelle Tatsachen.*

Dank den grundlegenden Arbeiten von J. Kenner sind heute 6 Diphenylderivate, und zwar durchwegs substituierte Diphensäuren, in optisch aktiven Formen bekannt. Es sind dies die *o-o'-Dinitrodiphensäure*[1]), die *o-p-o'-p'-Tetranitrodiphensäure*[1]), die *o-p-o'-Trinitrodiphensäure*[2]), die *o-o'-Dichlordiphensäure*[3]), die *o-p'-Dinitrodiphensäure*[4]) und die *o-Nitrodiphensäure.*[5]) Alle Verbindungen tragen neben den Carboxylgruppen mindestens einen Substituenten in o-Stellung zur Diphenylbindung. Versuche, auch andersartige Substitutionsprodukte zu spalten, sind bisher ergebnislos geblieben, so die Versuche mit p-p'-Dinitrodiphensäure[1]), mit p-Nitro-diphensäure[5]) und mit Diphensäure[6]) selbst. Ferner liegen ergebnislose Versuche zur Zerlegung von Benzidinderivaten vor, z. B. bei der Benzidin-2-2'-disulfosäure.[6]) Mit Ausnahme der Existenz optisch aktiver Verbindungen an sich, welche zur Aufgabe der klassischen Diphenylformel als starrem Gebilde zwingt, sind keinerlei Tatsachen bekannt, die es gestatten würden, darüber hinaus bestimmtere Vorstellungen über die Art des räumlichen Baues dieser Mole-

---

[1]) G. H. Christie u. J. Kenner, Soc. **121**, 614 (1922).
[2]) G. H. Christie u. J. Kenner, Soc. **123**, 779 (1923).
[3]) G. H. Christie, William u. J. Kenner, Soc. **123**, 1948 (1923).
[4]) Soc. **129**, 671 (1926).
[5]) F. Bell u. J. Kenyon, Chem. and Ind. **45**, 864 (1926).
[6]) E. E. Turner u. R. J. W. Le Fèvre, Chem. and Ind. **45**, 831 (1926).

Digitized by Google

küle zu äußern. Insbesondere fehlen noch Ersatzreaktionen mit den Substituenten, Umlagerungs- und Racemisierungsversuche.

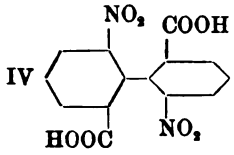
### 2. *Theoretische Vorstellungen.*

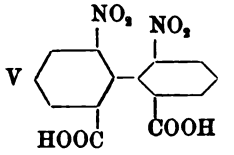
Während G. H. Christie und J. Kenner[1]) vorsichtig abwägend, ihre Entdeckung zunächst zugunsten der Kauflerschen Diphenylformel gedeutet haben, da bei ko-axialer Einstellung der Benzolkerne (IV) nur eine o-o'-Dinitrodiphensäure zu erwarten ist, sind G. H. Christie, A. Holderness und J. Kenner[2]) nach Richtigstellung des Konstitutionsbeweises für die $\beta$-Dinitrodiphensäure von J. Schmidt und A. Kämpf[3]), also nach Erkenntnis, daß eine zweite o,o'-Dinitrosäure nicht existiert, nicht mehr in eine theoretische Erörterung eingetreten. Dafür haben E. E. Turner und R. J. W. Le Fèvre[4]), F. Bell und J. Kenyon[5]) und W. H. Mills[6]) wertvolle Beiträge zur theoretischen Behandlung der Frage geliefert. Turner und Le Fèvre[4]) nehmen an, daß zwischen den 2-2'-Stellungen des Diphenyls Restvalenzen einander absättigen, die zur komplanaren Einstellung der Benzolkerne führen. Bei Eintritt von zwei sich abstoßenden Substituenten, z. B. zwei Nitrogruppen, kann im Zusammenhang mit der Raumbeanspruchung dieser Gruppen eine Verdrehung der Benzolkerne stattfinden. Ist die Abstoßung größer als die Anziehung im Thieleschen Sinne, so wird eine Drehung um die gemeinsame Achse stattfinden. Sind beide Kräfte einander gleich, liegt Tendenz zur freien Rotation vor. Ist die Abstoßung kleiner als die Anziehung, so ist die Einstellung der des Diphenyls selbst vergleichbar. Die optische Aktivität wird auf „a delicate balance of intramolecular forces" zurückgeführt, worunter Massen-, Volum- oder Ladungseffekte der Substituenten zu verstehen wären. Bell und Kenyon[5]) messen dem elektrischen Charakter und der Größe der Substituenten die

[1]) G. H. Christie u. J. Kenner, Soc. **121**, 614 (1922).
[2]) Soc. **129**, 671 (1926). [3]) B. **36**, 3738 (1903).
[4]) Chem. and Ind. **45**, 831 (1926).
[5]) Chem. and Ind. **45**, 864 (1926).
[6]) Chem. and Ind. **45**, 884 und 905 (1926).

Digitized by Google

entscheidende Bedeutung zu. Diese Faktoren sollen bei gewissen Substituenten zu einer Einstellung nach (IV) führen und ein Umklappen in die spiegelbildliche Form (V) verhindern.



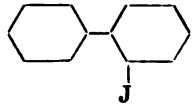
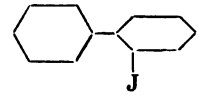




W. H. Mills[1]) endlich zeigt an Hand von Kugelmodellen, daß die Carboxylgruppen neben o-ständigen Substituenten von großem Volumen (Cl, $NO_2$) nicht Platz haben. Die Theorie von Mills trägt der Tatsache in bester Weise Rechnung, daß bisher nur o- bzw. o-o'-substituierte Diphensäuren gespalten werden konnten, und führt alle stereochemischen Befunde in der Diphenylreihe in einfacher Weise auf Volumeffekte zurück. Sie ergibt in etwas abgeänderter Weise für die o-o'-Dinitrodiphensäure ebenfalls die Formeln IV und V.

Man kann nun, wie uns scheint, die Verhältnisse von einem allgemeineren Standpunkt aus betrachten, der sich auf die geometrischen Grundlagen der Stereochemie im Sinne von K. Weissenberg[2]) stützt. Danach sind die symmetrischen Konfigurationen stets durch Extremwerte der potentiellen Energie, Maxima, Minima oder Sattelpunkte, ausgezeichnet. Auf Grund von statistischen Überlegungen kommt K. Weissenberg zu dem Schluß, daß in der Mehrzahl der Fälle diejenigen Konfigurationen ein Minimum von potentieller Energie, also ein Stabilitätsmaximum aufweisen, bei denen strukturchemisch verschiedene Atome allgemeinste Lagen, strukturchemisch gleichwertige Atome aber auch geometrisch gleichwertige Lagen einnehmen. Auf o-Jod-diphenyl übertragen bedeutet dies, daß von den Formeln VI und VII die zweite wahrscheinlicher ist, weil in ihr das Jodatom zu beiden o- und m-Stellungen des un-

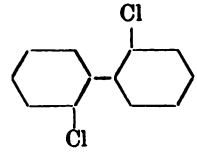
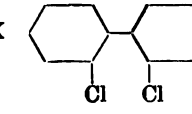
[1]) Chem. and Ind. **45**, 884 und 905 (1926).
[2]) B. **59**, 1526 (1926).

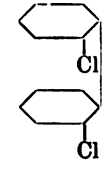
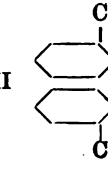
Digitized by Google

VI  , VII 

substituierten Kernes geometrisch gleichwertig erscheint. Die strukturchemisch gleichwertigen Atome stimmen dann in ihrer räumlichen Beziehung zum Jodatom überein.

Für ein o-o'-Disubstitutionsprodukt (o-o'-Dichlordiphenyl) führt dieser Satz nicht mit Sicherheit weiter. Man kann aber mit A. Reis[1]) an Hand der vorliegenden Strukturbestimmungen über die C—C-Bindung zusammenfassend sagen: „Als Symmetrieoperation, welche die Molekülhälften beiderseits der C—C-Bindung vertauscht, spielt sicher das Symmetriezentrum die beherrschende Rolle. Eine Spiegelebene quer zur C—C-Bindung kommt wahrscheinlich überhaupt nicht vor, für die zweizählige Drehachse besteht noch Ungewißheit." Versucht man diese Aussage, die aus den Röntgenuntersuchungen aliphatischer Verbindungen folgt, auf unseren Fall zu übertragen, so ergibt sich als wahrscheinlichste Konfiguration des o-o'-Dichlor-diphenyls (VIII). Die Formel (IX) ist weniger wahrscheinlich, da sie senkrecht zur C—C-Bindung eine Spiegelebene besitzt.

VIII  , IX  ,

X  , XI  .

Die Formulierung nach F. Kaufler für die *cis*-Verbindung (X) ist aus demselben Grunde unwahrscheinlich, für die *trans*-Verbindung (XI), die nicht einmal ein Symmetriezentrum besitzt, noch unwahrscheinlicher.

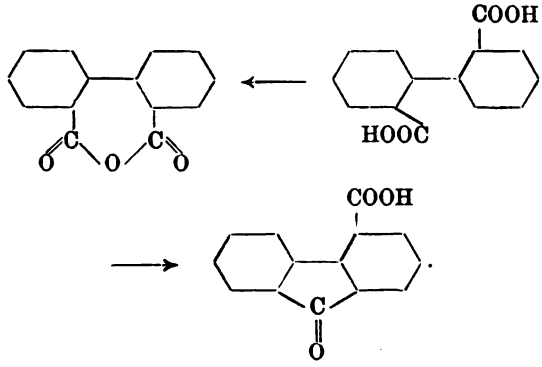
---

[1]) B. **59**, 1543 (1926); **59**, 1553 (1926).

Digitized by Google

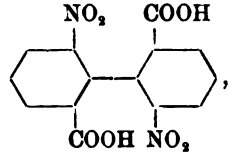
Der Vergleich der Formeln VII und VIII ergibt, daß die Strukturlehre für verschiedene Substitutionsprodukte des Diphenyls verschiedene Einstellungen der Benzolkerne voraussehen läßt.

Die Strukturlehre sagt natürlich nur über die relative, nicht aber über die absolute Stabilität der einzelnen Lagen etwas aus. Letztere kann sehr gering sein. So ist es zu verstehen, daß die Diphensäure, deren Bau dem des o-o'-Dichlordiphenyls entsprechen sollte, unter Abspaltung von Wasser nicht nur in Fluorenoncarbonsäure, sondern auch in ihr Anhydrid übergehen kann.

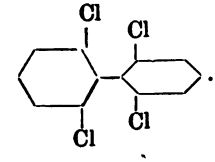



Die Mehrzahl der substituierten Diphensäuren ist nicht mehr befähigt, ein Anhydrid zu liefern.

In bezug auf die o-o'-Dinitrodiphensäure läßt der Satz von A. Reis die zentrisch symmetrische Formel XII bevorzugt erscheinen. Die Entdeckung von J. Kenner zeigt,

XII 

,

XIII 

.

daß dem nicht so ist. Man wird es der Wechselwirkung zwischen den Substituenten zuzuschreiben haben, daß die geometrisch vorausgesehene Lage hier nicht verwirklicht ist. Es ist dies der Punkt, an dem bestimmte Voraussagen der Strukturlehre ohne Berücksichtigung der Kraftfelder

Digitized by Google

im Molekül überhaupt unsicher werden. Für ein Tetrachlordiphenyl, in dem sich die Chloratome durch Wechselwirkung ihrer Elektronenschalen abstoßen, ergibt sich z. B. unmittelbar die Konfiguration XIII mit maximalem Abstand der Substituenten, die nur noch eine Spiegelebene durch die C—C-Bindung, aber kein Symmetriezentrum mehr aufweist. Man erkennt, daß die Konfiguration XIII auch dann zustande kommen wird, wenn im Sinne von W. H. Mills[1]) durch die Raumbeanspruchung der Chloratome die ebene Anordnung der Benzolkerne unmöglich wird, wobei sich diese freilich nicht genau senkrecht zueinander einstellen müßten.

Es ist aber noch folgendes zu berücksichtigen: Nicht nur die Raum- und Kraftwirkungen der Substituenten aufeinander, sondern auch die Wirkung der Substituenten auf die Benzolkerne und die Wirkungen der Benzolkerne aufeinander werden von Einfluß sein.[2]) Die Formel VII des o-Jodbiphenyls entspricht einer starken Wirkung des Jods auf den unsubstituierten Benzolrest. Wirkten aber im Diphenyl selbst die Benzolkerne stark derartig aufeinander, daß sie sich komplanar einzustellen suchen (E. E. Turner und R. J. W. Le Fèvre[3]), so wäre VI bevorzugt und das Ergebnis würde davon abhängen, ob die Wirkung des Jods auf den zweiten Benzolkern oder die Wirkung der Benzolreste aufeinander überwiegt.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß es nicht möglich ist, das Diphenyl und seine Derivate mit einer einzigen Raumformel zu erklären. Die experimentelle Entscheidung zwischen Volumwirkung der Substituenten und Feldwirkung der Benzolkerne sollte gelingen durch kinetischen Vergleich der Racemisierungsgeschwindigkeiten verschiedenartig substituierter Diphensäuren.

---

[1]) a. a. O.

[2]) Über die Natur dieser Kräfte vgl. R. Kuhn und P. Jacob, B. 58, 1432 (1925).

[3]) a. a. O.

Digitized by Google

## III. Die Racemisierung optisch aktiver Dinitro-diphensäuren.

### 1. *Konstitutionsbeweise.*

Die Konstitution der $\gamma$-Säure erhellt aus ihrer Totalsynthese durch G. H. Christie und J. Kenner[1]), die wir in allen Punkten genau bestätigt fanden. Es handelt sich um die o-o'-Dinitroverbindung.

Für die $\beta$-Säure haben G. H. Christie, A. Holderness und J. Kenner[2]) die o-p'-Stellung der Nitrogruppe auf dem einleitend beschriebenen Wege bewiesen. Da aber J. Schmidt und A. Kämpf[3]) angeben, durch Reduktion und Decarboxylierung Carbazol in guter Ausbeute erhalten zu haben und eine sehr eigenartige Wanderung einer Nitro- oder Aminogruppe vorzuliegen schien, haben wir die Versuche von J. Schmidt und A. Kämpf genau nachgearbeitet. Wir konnten jedoch in Übereinstimmung mit Schad[4]), der ähnliche Versuche schon vor J. Schmidt und A. Kämpf angestellt hatte, Carbazol auch nicht spurenweise erhalten.

Die Ortsbestimmung für die $\alpha$-Säure erfolgte durch Reduktion zur entsprechenden Diamino-diphensäure und anschließende Decarboxylierung.[5]) Dabei entsteht aber, je nachdem, ob man Kalk oder Natronkalk anwendet, eine bei 157° schmelzende Base $C_{12}H_{12}N_2$ oder das bei 126° schmelzende Benzidin. G. Schultz hat angenommen, daß die Bildung des Benzidins maßgebend sei und das isomere Diamin unter Umlagerung entstehe. Da die Gründe von G. Schultz nicht restlos überzeugend schienen, haben wir die $\alpha$-Dinitro-diphensäure direkt der Decarboxylierung unterworfen. Wir erhielten dabei p-p'-Dinitrodiphenyl, das bei direktem Vergleich mit einem nach R. Willstätter und L. Kalb[6]) aus p-Nitranilin dargestellten

---

[1]) Soc. **119**, 593 (1921). [2]) a. a. O.

[3]) a. a. O. [4]) B. **26**, 219 (1893).

[5]) P. Griess, B. **7**, 1609 (1874); R. Struve, B. **10**, 75 (1877); J. Hummel, A. **193**, 128 (1878), und zwar S. 132; G. Schultz, A. **196**, 1 (1879), und zwar S. 29; A. **203**, 95 (1880), und zwar S. 112.

[6]) B. **39**, 3474 (1906).

Digitized by Google

Präparat übereinstimmte. Dadurch wird die angenommene p-p'-Stellung der Nitrogruppen in der $\alpha$-Säure bestätigt.

2. *Ein anomaler Effekt bei der p-p'-Dinitro-diphensäure.*

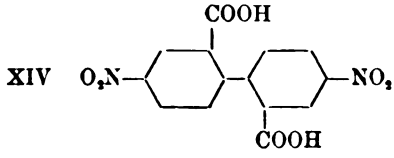
Die Zerlegung dieser Säure in optische Antipoden haben G. H. Christie und J. Kenner[1]) mit Hilfe von Brucin vergebens angestrebt. Bei Anwendung von 2 Molen Chinin beobachteten wir die eigentümliche Erscheinung, daß über 80 Proc. der insgesamt vorhandenen Substanz in prächtigen Krystallen ausfallen und daß dieses Salz stark rechtsdrehend ist ($[\alpha] = +110^0$), während Chinin unter gleichen Bedingungen $-117^0$ dreht. Wenn man das schwerlösliche Chininsalz in Fraktionen auffängt, so zeigen diese übereinstimmenden Schmelzpunkt und übereinstimmendes Drehungsvermögen. Für die als Chininsalz vorliegende Säure berechnet sich $[\alpha]_D = +700^0$. Es ist hervorzuheben, daß in den gleichen Lösungsmitteln m-nitrobenzoesaures Chinin und Phtalsaures Chinin sehr genau das Drehungsvermögen des Alkaloids zeigen ($[\alpha]_D = -168^0$ in Alkohol) und daß bei der isomeren o-p'-Dinitrodiphensäure die Bildung der Chininsalze durchaus normal verläuft. Fallen z. B. 40 Proc. als schwer lösliches Salz aus, dann dreht die durch Zerlegung gewonnene o-p'-Säure $-213^0$, während aus der leicht löslichen Fraktion (60 Proc.) eine Säure von nur $+176^0$ hervorgeht. Der Unterschied der Drehwerte entspricht dem Mengenverhältnis der Fraktionen.

Nicht nur Chinin, sondern auch Cinchonidin bilden mit der p-p'-Dinitrodiphensäure ein in Alkohol–Chloroform sehr stark rechtsdrehendes Salz. Die Erscheinung erinnert an asymmetrische Umlagerungen, wie sie z. B. W. J. Pope und St. J. Peachy[2]) beim Methyl-äthyl-n-propyl-zinn-d-campher-sulfonat, W. H. Mills[3]) und A. M. Bain beim Oxim der 4-Cyclohexanon-carbonsäure oder H. Leuchs[4]) bei der

[1]) a. a. O.
[2]) Proc. Chem. Soc. **16**, 116 (1900).
[3]) Soc. **97**, 1866 (1910). [4]) B. **54**, 830 (1921).

Digitized by Google

Hydrocarbostyril-$\beta$-carbonsäure aufgefunden haben.[1]) Da für die freie p-p'-Dinitrodiphensäure Formel XIV die größte Wahrscheinlichkeit besitzt, bestand wenig Aussicht, durch

XIV 

Zerlegung des rechtsdrehenden Chininsalzes zu einer optisch aktiven Diphensäure zu gelangen. Wir erhielten bisher unter wechselnden Bedingungen in der Tat immer nur inaktive p-p'-Säure vom Schmelz- und Mischschmelzp. 257 bis 258° zurück. Es ist bekannt, daß asymmetrische Umlagerungen nur bei leicht racemisierbaren Verbindungen eintreten, wie es der Erwartung entspricht.

Wir weisen bei dieser Gelegenheit darauf hin, daß die Extraktion eines Gemisches von Alkaloidsalz + Kaliumbisulfat, das man mit wasserfreiem Natriumsulfat abbindet, ein ausgezeichnetes Mittel nicht nur zur Zerlegung von Morphin-[2]), sondern auch von Brucin- und Chininsalzen darstellt.

### 3. *Kinetik der Racemisierung.*

Im Gegensatz zur o-o'-Dinitro-diphensäure haben wir in der o-p'-Säure eine der Racemisierung leicht zugängliche Verbindung der Diphenylreihe aufgefunden. Im krystallisierten Zustande sind die optischen Antipoden sehr stabil, ebenso in 2n-Sodalösung bei Zimmertemperatur. In der Siedehitze verschwindet aber die Aktivität solcher Lösungen in 20 Stunden restlos. Der Drehungsabfall gehorcht dem Gesetz für eine *monomolekulare Reaktion.* Bei 73,5° geht von 100 d-Ionen in 14 Minuten nur ein einziges in l-Ion über. Bei 98° sinkt die Halbwertszeit der sekundären Ionen auf 18 Minuten. Für die Lösung der freien (+) — Säure in

[1]) Weitere Beispiele bei H. Scheibler in J. Houben, Meth. Org. Ch. II, 1111, Leipzig (1925).

[2]) K. Freudenberg, B. 47, 2027 (1914); R. Kuhn und F. Ebel, B. 58, 919 (1925).

Digitized by Google

konz. Schwefelsäure ist bei gleicher Temperatur die Geschwindigkeit der Umlagerung wesentlich geringer: wir finden als Halbwertszeit 230 Minuten. Soweit man vom Einfluß des Lösungsmittels absehen darf, entspricht dieser Befund durchaus der Erwartung. Es ist nämlich anzunehmen, daß das sekundäre Ion infolge der elektrostatischen Abstoßung der geladenen Carboxyle eher geneigt sein wird die Konfiguration mit komplanarer Einstellung der Benzolkerne anzunehmen, in der die Carboxyle maximal entfernt sind, als die undissoziierte Säure.

Zusammenfassend ergibt sich, daß durch Häufung der Nitrogruppen in o-Stellung eine Stabilisierung der optisch aktiven Formen erfolgt:

o-o'-Dinitrodiphensäure. d- und l-Form bekannt, nicht racemisierbar.

o-p'-Dinitrodiphensäure. d- und l-Form bekannt, racemisierbar.

p-p'-Dinitrodiphensäure. d- und l-Form in freiem Zustande unbekannt. Kann durch Alkaloide anscheinend asymmetrisch umgelagert werden.

In quantitativer Hinsicht sind die Unterschiede ungeheuer groß. Die o-o'-Säure ist *mindestens* 10000 mal stabiler, die p-p'-Säure *mindestens* 1000 mal labiler als die o-p'-Verbindung.[1])

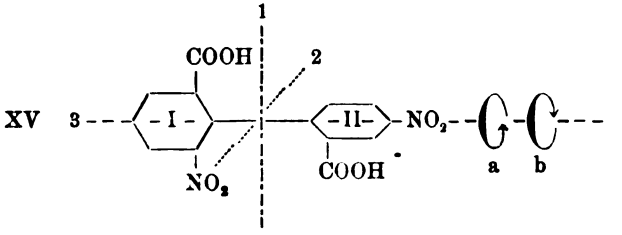
### 4. *Das Wesen der Umlagerungserscheinungen.*

Die bereits mehrfach gemachte Annahme, die Racemisierung der o-p'-Säure beruhe auf Schwingungen der Benzolkerne gegeneinander, ist folgendermaßen zu begründen. Damit das Molekül XV in sein Spiegelbild übergeht, müssen

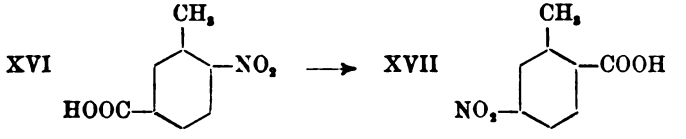
---

[1]) Diesem Vergleich der Halbwertszeiten ist ein Temperaturkoeffizient von nur 2,0 zugrunde gelegt. Da für die o-p'-Säure 5,2 experimentell bestimmt wurde (5), dürften die Unterschiede in Wirklichkeit noch *wesentlich* größer sein. Das gilt besonders für den Vergleich von o-p'- und p-p'-Verbindung. Denn bei letzterer wurde die gesamte Aufarbeitungsdauer, die zum inaktiven Produkt führte, eingerechnet. Bei der o-o'-Säure ist der geringe Drehungsabfall, der lediglich auf Zersetzung beruhen dürfte, voll als Racemisierung angerechnet.

Digitized by Google




entweder $NO_2$ und COOH im Kern I die Plätze vertauschen, oder es muß die COOH-Gruppe im Kern II hinter die Papierebene zu stehen kommen. Ein sprunghafter Stellungswechsel der Substituenten ist außerordentlich unwahrscheinlich, da in der aromatischen Reihe Übergänge von der Art des nachstehenden Schemas XVI → XVII unseres Wissens noch nie beobachtet wurden und hier ein derartiger Vorgang schon beim Erwärmen mit Sodalösung




vor sich gehen müßte. Man hat somit den Übergang von XV in sein Spiegelbild auf Schwingungen der Benzolkerne zurückzuführen.

Die Achse, um welche diese Schwingungen vollführt werden, läßt sich leicht angeben: 1. Schwingungen um die Achse 1 können, wie die Betrachtung von XV ergibt, unter keinen Umständen zur Racemisierung führen. 2. Würden die Benzolkerne nur um Achse 2 schwingen, so wäre Verlust der optischen Aktivität ebenfalls undenkbar. Es steht daher nur Rotation um Achse 3 mit den beobachteten Tatsachen in Einklang. Die mittlere Gleichgewichtslage des Moleküls wird im allgemeinen nicht einer genau senkrechten Ausrichtung der Benzolkerne entsprechen, sondern aus dem Wechselspiel der unter II, 2 erörterten Kräfte resultieren. Dem Maxwellschen Verteilungssatz gemäß wird nur ein kleiner Bruchteil der Moleküle genügend Schwingungsenergie haben, um das Potentialmaximum der komplanaren Einstellung zu erreichen.

Digitized by Google

Sogar über den Sinn der Rotation um Achse 3 läßt sich eine bestimmte Aussage machen: Für das Gesamtergebnis ist es ohne Belang, ob diese in der Richtung des Pfeiles a oder b vor sich geht. Im sekundären Ion — und dieses liegt bei unseren Versuchen in 2n-Sodalösung vor — muß aber infolge der elektrischen Aufladung der COO-Reste der Vorgang a ungemein bevorzugt sein. Rotation im Sinne von b kommt vielleicht überhaupt nicht vor.

Nach W. Hückel[1]) sollte die Mehrzahl der Racemisierungsvorgänge sich bei Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorfinden und durch Enolisierung zu erklären sein. Die von uns aufgefundene Umlagerung der aktiven o-p'-Dinitrodiphensäure zeigt in Übereinstimmung mit den Umlagerungen der Diaminobernsteinsäuren, daß gewisse Racemisierungsvorgänge sich diesem Schema durchaus nicht einordnen lassen.

### 5. *Energetik der Racemisierung.*

Für die l-o-p'-Dinitrodiphensäure haben wir den Temperaturkoeffizienten der Racemisierungsgeschwindigkeit des sekundären Ions bestimmt. Wir fanden das Verhältnis der monomolekularen Reaktionskonstanten $k_{t+10} : k_t = 5{,}2$ (zwischen 70 und 100°). Dieser Wert ist auffallend hoch. Es scheint nämlich im allgemeinen der Temperaturkoeffizient der Racemisierungsgeschwindigkeiten von demjenigen gewöhnlicher chemischer Reaktionen nicht erheblich abzuweichen. Bei Versuchen mit d-Brombernsteinsäure-dimethylester fand z. B. P. Walden[2]) für $k_{t+10} : k_t$ unter verschiedenen Bedingungen Werte zwischen 2,5 und 3,0.

Die Meßbarkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit bedeutet, daß unter den gewählten Bedingungen immer nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Moleküle durch jene Lage schwingt, in der die Benzolkerne einer gemeinsamen Ebene angehören. Die Größe des Temperaturkoeffizienten bedeutet, daß dieser Bruchteil bei Erhöhung der Tem-

[1]) Z. Ang. 39, 842 (1926).

[2]) Opt. Umkehrerscheinungen. Braunschweig 1919, S. 178.

Digitized by Google

peratur sehr stark zunimmt. Aus dem Wettstreit zwischen Wärmebewegung und den Kräften, die den Benzolkern an die asymmetrische Gleichgewichtslage binden, ergibt sich die gefundene Racemisierungsgeschwindigkeit der Diphensäure. Aus dem Temperaturkoeffizienten werden wir daher auf die Größe jener Kräfte schließen können.

Berechnet man nach dem Vorgange von Sv. Arrhenius[1]) die „Aktivierungswärme" A der Dinitro-diphenationen nach der Gleichung:

$$A = \frac{\log k_2 - \log k_1}{0{,}4343} \cdot \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{(T_2 - T_1)},$$

so folgt aus den im experimentellen Teil angeführten Daten A = 26000 cal/Mol. Die Aktivierungswärme ist sehr bedeutend und entspricht etwa der Energiemenge, die zur Aufspaltung eines $J_2$-Moleküls in Jodatome erforderlich ist (28500 cal/Mol). Dabei ist zu bedenken, daß durch Abstoßung der geladenen Carboxyle[2]) im sekundären Ion die zur Racemisierung führende Rotation um die 1—4 Achse vermutlich sehr bedeutend unterstützt wird. Die Gleichgewichtslage der freien o-p'-Dinitrodiphensäure dürfte aus diesem Grunde noch wesentlich stabiler sein.

Unsere Messungen führen zu einem anschaulichen energetischen Bild vom Wesen des Racemisierungsvorganges. Wir deuten die Aktivierungswärme von 26000 cal als Energiemenge, die einem Mol. sek. o-p'-Dinitro-diphenation zugeführt werden muß, um die nach XV eingestellten Benzolkerne soweit gegeneinander zu verdrehen, daß sie in ein und dieselbe Ebene zu liegen kommen. Jedem einzelnen Molekül müssen $4{,}4 \cdot 10^{-20}$ cal. zugeführt werden. In dieser Zahl kommt die Höhe des Energieberges, der d- und l-Moleküle trennt, zum Ausdruck. Die Gleichgewichtslage der nicht racemisierbaren o-o'-Säure entspricht einer tiefen

---

[1]) Ph. Ch. 4, 226 (1889), Vgl. ferner die übersichtliche Darstellung von F. O. Rice bei H. S. Taylor, A Treatise of Physical Chemistry II, 865, und zwar S. 898ff., Mac Millan Co, London 1924.

[2]) Über die Größe dieses Effektes vgl. N. Bjerrum, Ph. Ch. 106, 220 (1923).



Digitized by Google

Schlucht mit unübersteigbaren Gebirgen zu beiden Seiten, das Gleichgewicht der o-p'-Säure einem von ungleichen Höhenzügen umgebenen Tal.

## Beschreibung der Versuche.

### 1. Zur Darstellung der Dinitrodiphensäuren.

*o-o'-Dinitrodiphensäure.*

1. Das Ausgangsmaterial für die Synthese, *o-Acettoluidid*, wurde durch Acetylieren von reinem o-Toluidin nach J. Meisenheimer und E. Hesse[1]) in einer Ausbeute von 81 Proc. d. Th. erhalten.

2. Die Nitrierung zum *3-Nitro-o-acettoluidid* nach S. Gabriel und A. Thieme[2]) lieferte in zahlreichen Versuchen nur 50 Proc. d. Th. an rohem Nitrokörper, der noch viel 5-Nitro-o-acettoluidid enthielt. Die Verseifung mit 20-proc. Salzsäure, bei der die 3-Nitroverbindung ausfällt, während der 5-Nitrokörper in Lösung bleibt, ergab 67 Proc. d. Th. an 3-Nitrotoluidin (bez. auf das Gemisch der Nitro-acetyl-toluidine). Wir ziehen diese Darstellung der von Headfield und J. Kenner[3]) empfohlenen vor, die über das o-Oxalyl-toluidid führt, da letztere zeitraubender ist und keine bessere Ausbeute liefert.

3. Die *Acetylierung* des reinen 3-Nitro-toluidins nach C. W. James und J. Kenner[4]) verläuft sehr glatt (87 Proc. d. Th.).

4. Dasselbe gilt von der Oxydation der acetylierten Base mit Kaliumpermanganat und Magnesiumsulfat für *3-Nitro-2-acetylamido-benzoesäure* (80 Proc. d. Th.), aus der man durch Verseifen mit 50-proc. Schwefelsäure die

5. *3-Nitro-2-amino-benzoesäure* in einer Ausbeute von über 90 Proc. erhält, was 50 g Nitro-amino-benzoesäure aus 200 g o-Toluidin entspricht.

Für den weiteren Verlauf der Synthese ist es von Bedeutung, die Aminogruppe durch Jod und nicht durch Chlor zu ersetzen, weil dann die Diphenyl-Synthese leichter vonstatten geht. Unsere Erfahrungen lassen es wenig vorteilhaft erscheinen, die 3-Nitro-2-jodbenzoesäure durch Oxydation des 3-Nitro-2-jodtoluols zu gewinnen, was wir nach dem Vorbilde von J. Kenner und W. V. Stubbings[5]) versuchten, die das 3-Nitro-2-chlortoluol durch tagelanges Kochen mit Salpetersäure in 3-Nitro-2-chlorbenzoesäure übergeführt haben.

6. *3-Nitro-2-jodbenzoesäure.* Man diazotiert nach O. N. Witt[6]) mit Kaliumpyrosulfit und rauchender Salpetersäure und gibt unter Kühlung einen Überschuß von Jodkali und Jod zu (20,5 g Jod und

---

[1]) B. 52, 1171 (1919).
[2]) B. 52, 1079 (1919).
[3]) Proc. 30, 252 (1914).
[4]) Soc. 117, 770 (1921).
[5]) Soc. 119, 593 (1921).
[6]) B. 42, 2932 (1909).

Digitized by Google

39,4 g Kaliumjodid auf 48 g 3-Nitro-2-aminobenzoesäure), wobei 50 bis 70 Proc. d. Th. 3-Nitro-2-jodbenzoesäure ausfallen. Bei größeren Ansätzen erhielten C. W. James und J. Kenner[1]) 98 Proc.

7. Die rohe Säure verestern wir nach E. Fischer u. A. Speier[2]) mit Äthylalkohol (Ausbeute über 75 Proc.). Verwendet man 3-Nitro-2-chlorbenzoesäure, so ist die Darstellung des höher schmelzenden *Methylesters* vorzuziehen. Er muß wie der Nitrojod-benzoesäureäthylester sehr sorgfältig durch Umkrystallisieren aus Ligroin bzw. aus Alkohol gereinigt werden, da nur dann die Synthese des

8. *o-o'-Dinitrodiphensäure-diäthylesters*[3]) befriedigend verläuft. Man arbeitet zweckmäßig mit Mengen von 2—3 g und setzt bei 155 bis 160° in kleinen Anteilen die gleiche Menge *Naturkupfer* C zu. Die Operation nimmt etwa 1/2 Stunde in Anspruch. Zuletzt wird durch 1stündiges Erhitzen auf 225—235° die Umsetzung vervollständigt. Durch Extraktion mit Benzol und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man über 80 Proc. d. Th. an Diphensäureester, den wir ohne weitere Reinigung mit 50 Teilen 70-proc. Schwefelsäure verseifen. Bis zur beginnenden Ausscheidung der freien Säure erhitzen wir mit freier Flamme, um die Hydrolyse durch etwa 10stündiges Erwärmen im siedenden Wasserbade zu beenden. Zuletzt wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

9. Die ausfallende *o-o'-Dinitrodiphensäure* (80 Proc. d. Th. auf Ester bezogen) wird zunächst durch Lösen in 2n-Soda und Ausfällen mit Salzsäure, dann durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Farblose, dünne glänzende Blättchen, die bei 262—263° (korr.) schmelzen. J. Kenner und W. V. Stubbings[4]) geben 258—259° an, für eine über das Säurechlorid gereinigte Probe jedoch 263°.

### *o-p'-Dinitrodiphensäure*

haben wir nach J. Schmidt und A. Kämpf[5]) durch Nitrieren von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure (d = 1,51) und Oxydation des 2-5-Dinitro-phenanthrenchinons mit Chromsäure erhalten. Ausbeute und Eigenschaften entsprechen den Angaben der Literatur.

### *p-p'-Dinitrodiphensäure*

wurde nach den Angaben der gleichen Autoren[5]) aus 2-7-Dinitrophenanthrenchinon gewonnen. Aus 20-proc. Alkohol farblose, sechsseitige Blättchen, die bei 257—258° (korr.) schmelzen. J. Schmidt und A. Kämpf[5]) geben 253° an. Ausbeute 93 Proc. d. Th.

---

[1]) a. a. O. [2]) B. **28**, 3252 (1895).
[3]) J. Kenner u. W. V. Stubbings, Soc. **119**, 593 (1921).
[4]) a. a. O. [5]) B. **36**, 3738 (1903).



Digitized by Google

3,621 mg Subst.: 0,275 ccm N (korr., 22°, 733 mm).
$C_{14}H_8O_8N_2$ Ber. N 8,43 Gef. N 8,48.

3,666 mg Subst.: 0,179 mg $H_2O$ (130°).
Ber. $H_2O$ 5,15 Gef. $H_2O$ 4,88.

*Abbau zu p-p'-Dinitrodiphenyl.*

Versuche zur Decarboxylierung der p-p'-Dinitrodiphensäure mit Natronkalk und mit einem Gemisch von Natronkalk und Kupferpulver verliefen ergebnislos. Die Anwendung von Naturkupfer C[1]) führte jedoch zum Ziel.

Je 1 g Dinitrodiphensäure wurde mit 0,1 g Naturkupfer C fein verrieben und auf Glaswolle, die einen Claisenkolben von 75 ccm füllte, verteilt. Unter 12 mm Druck trat bei 290° (Temperatur des Metallbades) lebhafte Reaktion ein, wobei sich Kolben und Vorlage mit gelblich-weißem Rauch füllten. Vorlage und Rückstand wurden wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Auszüge auf ein kleines Volum eingeengt. Durch Zusatz von Wasser wurde der Nitrokörper ausgefällt und zur Entfernung unveränderter Dinitrodiphensäure mit Ammoniak behandelt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhielten wir 0,1 g sternförmig angeordnete, schwach gebogene, kurze gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 228—230° (unkorr.). Ein nach R. Willstätter und L. Kalb[2]) dargestelltes Präparat von p-p'-Dinitrodiphenyl war in Farbe, Krystallform und Löslichkeit von unserem Produkt nicht zu unterscheiden und schmolz bei 226—228°. Der Mischschmelzpunkt lag bei 226—228°.

Das nach R. Willstätter und L. Kalb dargestellte p-p'-Dinitrodiphenyl ergab:

3,388 mg Subst.: 0,352 ccm N (korr., 24°, 733 mm).
$C_{12}H_8O_4N_2$ Ber. N 11,47 Gef. N 11,52.

---

[1]) In dieser Weise ist G. H. Christie, A. Holderness und J. Kenner, Soc. **129**, 671 (1926) der Abbau der $\beta$-Dinitrodiphensäure zu o-p'-Dinitrodiphenyl geglückt.

[2]) B. **39**, 3474 (1906).

Digitized by Google

## II. Spaltung in optisch aktive Antipoden und Racemisierungsversuche.

### *o-o'-Dinitrodiphensäure.*

Die fraktionierte Krystallisation des o-o'-dinitrodiphensauren Brucins nach G. H. Christie und J. Kenner[1]) führte in der ersten Stufe zu 65 Proc. schwer löslichem Salz, das durch Umkrystallisieren aus Wasser weiter gereinigt wurde, wobei die Menge auf 50 Proc. zurückging. Die leicht löslichen Brucinsalzfraktionen haben wir nicht weiter verarbeitet. Die Krystallisation des schwer löslichen Salzes bestand aus großen, vierseitigen Tafeln und kleineren Kryställchen, die sich durch Beutelgaze leicht trennen ließen, aber keinen Unterschied im Schmelzpunkt (Gef. 241—242° (unkorr.) unter Zersetzung; G. H. Christie und J. Kenner geben 261° unter Zersetzung an) aufwiesen.

Zur Zerlegung haben wir 10 g schwer lösliches Brucinsalz mit 14 g Kaliumbisulfat und wenig Wasser zu einem dicken Brei verrührt und nach $^1/_2$ stündigem Stehen mit frisch geglühtem Natriumsulfat versetzt.[2]) Die bald erstarrende Masse wird über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet, fein gemahlen und im Soxhlet mindestens 24 Stunden mit absolutem Äther extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers bleiben 2,3 g (+)-o-o'-Dinitrodiphensäure zurück. Das Produkt ist vollkommen frei von Brucin und mit $BaCl_2$ läßt sich kein Sulfat nachweisen. Zur Reinigung wird in $^n/_5$-Ammoniak gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure gefällt. Farblose, glänzende, regelmäßige Rhomben, die sich zwischen 248 und 250° (unkorr.) verflüssigen. Die Krystallform ist derjenigen der racemischen Säure sehr ähnlich.

$$[\alpha]_D^{20} = (+ 1{,}21° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 1{,}73) = + 101{,}4°$$

(in 2 n-Soda).[3])

---

[1]) A. a. O.

[2]) K. Freudenberg, B. 47, 2027 (1914); R. Kuhn u. F. Ebel, B. 58, 919 (1925).

[3]) Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf die eingewogene Menge freier Säure.

Digitized by Google

3,127 mg Subst.: 0,250 ccm N (korr., 23°, 712 mm).

$C_{14}H_8O_6N_2$ Ber. N 8,43 Gef. N 8,64.

In der Literatur wird $[\alpha]_D = +225{,}3°$ und Schmelzpunkt 230—231° angegeben. Die Abweichung unserer Konstanten ist durch unvollständige Fraktionierung der Brucinsalze zu erklären. Es ist nämlich auf Grund der folgenden Versuche nicht anzunehmen, daß bei der Aufarbeitung partielle Racemisierung stattgefunden hat.

Die beschriebene Zerlegung der Brucinsalze mit Kaliumbisulfat liefert 85 Proc. d. Th. an optisch aktiver Diphensäure und ist dem Verfahren der englischen Autoren[1]) vorzuziehen, bei dem man durch Anwendung von 2 n-Schwefelsäure nur 33 Proc. der als Alkaloidsalz vorliegenden Diphensäure gewinnt.

*Racemisierungsversuche.*

1. Beim Aufbewahren der festen (+)-o-o'-Dinitrodiphensäure findet bei Zimmertemperatur im Laufe von 4 Wochen kein Rückgang des Drehungsvermögens statt. Wir fanden in 2 n-Sodalösung

$$[\alpha]_D^{21} = (+0{,}69° \cdot 100) : (0{,}99 \cdot 0{,}6892) = +101{,}1°,$$

während zu Versuchsbeginn $[\alpha]_D^{0} = 101{,}4°$ war. Läßt man die sodaalkalische Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so ändert sich die optische Aktivität ebenfalls nicht.

2. Die Lösung in 2 n-Soda erleidet zwar bei 100° einen langsamen Drehungsabfall, der aber der Versuchsdauer nicht proportional ist. Gleichzeitig färbt sich die Lösung rötlich. Wir fanden z. B. als Anfangswert +2,53°, nach 5stündigem Erhitzen +2,35° und nach 70 Stunden +2,11°. Die Erscheinung ist auf partielle Zersetzung der Dinitrodiphensäure zurückzuführen. Würde eine echte Racemisierung vorliegen, so wäre zu erwarten, daß der Drehungsabfall bei einer um 50° höheren Temperatur etwa 32 mal rascher vor sich geht.

3. Im zugeschmolzenen Rohr bei 140—160° ist aber die Stabilität des sekundären Natriumsalzes in wäßriger Lösung noch erstaunlich groß. Bei 2stündigem Erhitzen

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

auf diese Temperatur verringerte sich die Aktivität nur um 4,2 Proc. ($[\alpha]_D^{\frac{1}{2}}$ zu Beginn $= +101{,}4°$, nach 2 Stunden $= +97{,}1°$) und bei 60stündiger Versuchsdauer nur um 22 Proc. ($[\alpha]_D^{\frac{1}{2}} = +79{,}0°$). Die 30mal längere Erhitzungsdauer hat also bloß eine Verfünffachung des Effektes bewirkt (Zersetzung).

4. *Konz. Schwefelsäure.* Für 0,13 g (+)-o-o'-Dinitrodiphensäure in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, fanden wir

$$[\alpha]_D^{\frac{1}{2}} = (+0{,}26° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 1{,}3) = +29°.$$

Die undissoziierte Säure dreht also viel schwächer als das Anion. Nach 4stündigem Erhitzen der Lösung auf 98° war so starke Verfärbung nach Rotbraun eingetreten, daß nicht mehr polarisiert werden konnte. Trotzdem haben wir noch weitere 5 Stunden erhitzt und dann in 30 ccm Wasser eingegossen. Die fast quantitativ ausfallende, nur schwach grau gefärbte Säure ergab

$$[\alpha]_D^{\frac{1}{2}} = (+0{,}50° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 0{,}80) = +90{,}7°$$

(in 2 n-Soda). Der Rückgang der Drehung um 10,5 Proc. ist wohl überwiegend auf die Zersetzung der Diphensäure zurückzuführen.

5. *Aluminiumchlorid.* 0,0436 g (+)-o-o'-Dinitrodiphensäure wurden mit 0,1 g wasserfreiem Aluminiumchlorid innig gemengt und $2^1/_2$ Stunden auf 140—150° erhitzt. Eine Veränderung der Reaktionsmasse war nicht zu beobachten. Die Lösung in 5 ccm 2 n-Soda + 2 ccm 2 n-Natronlauge drehte

$$[\alpha]_D^{\frac{1}{2}} = (+0{,}42° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 0{,}623) = +97{,}8°.$$

Es ist somit auch unter diesen Bedingungen eine nennenswerte Racemisierung nicht erzielt worden.

Da die racemische o-o'-Dinitrodiphensäure in Wasser schwerer löslich ist als die aktive Form, dürfte der Drehungsabfall, den G. H. Christie und J. Kenner[1]) nach Aufbewahren und Umkrystallisieren aus Wasser beobachtet haben, darauf zurückzuführen sein, daß sie aus der wäßrigen Lösung ein an Racemsäure angereichertes Produkt erhielten.

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

*o-p'-Dinitrodiphensäure.*

In Übereinstimmung mit G. H. Christie, A. Holderness und J. Kenner[1]) scheiterten Versuche zur Fraktionierung der Brucinsalze. Die Spaltung mit Chinin in 96-proc. Alkohol nach den Angaben derselben Autoren lieferte 40 Proc. schwer lösliches Chininsalz vom Schmelzpunkt 174—176° unter Zersetzung (unkorr.). Das leicht lösliche Salz wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels aus benzolischer Lösung mit Petroläther gefällt. Ausbeute 3,6 g aus 2,0 g Dinitrodiphensäure + 4,6 g Chininhydrat (60 Proc. d. Th.).

2,6 g schwer lösliches Chininsalz wurden mit 50 ccm 2 n-Salzsäure kurze Zeit bei 40—50° digeriert. Die anfangs ölige d-o-p'-Dinitrodiphensäure erstarrt bald und zerfällt zu einem farblosen, in Soda klar löslichen Pulver. Ausbeute 0,6 g (70 Proc. d. Th.). Nach dem Umfällen mit Ammoniak und Salzsäure lag der Schmelzpunkt bei 303 bis 304° (korr., Lit.: 296°).

$$[\alpha]_D^{21} = (-2{,}96° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 2{,}02) = -212{,}6°$$

(in 2 n-Soda). Die Entdecker[1]) geben für die wäßrige Lösung des sekundären Natriumsalzes $[\alpha]_D^5 = -186{,}4°$ an. Da die freie Säure, in Äther gelöst, rechtsdrehend ist, wird sie als d-Verbindung bezeichnet.

Das leichter lösliche Chininsalz, in gleicher Weise mit Salzsäure zerlegt, lieferte l-o-p'-Dinitrodiphensäure von

$$[\alpha]_D^{17} = (+1{,}64° \cdot 100) : (0{,}5 \cdot 1{,}864) = +176°$$

(in 2 n-Soda).

3,901 mg Subst.: 0,300 ccm N (korr., 22°, 729 mm).
$C_{14}H_8O_8N_2$ Ber. N 8,43 Gef. N 8,54.

*Racemisierungsgeschwindigkeit.*

1. 0,101 g d-o-p'-Dinitrodiphensäure in 5 ccm 2 n-Soda gelöst ($\alpha_D = -2{,}96°$ im 0,6892 dm-Rohr) verloren bei 45 stündigem Erhitzen auf 98° das Drehungsvermögen gänzlich ($\alpha_D = \pm 0{,}01°$). Die durch Ansäuern zurückgewonnene freie Dinitrodiphensäure schmolz bei 287—289° (unkorr.),

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

ein Vergleichspräparat von d,l-o-p'-Dinitrodiphensäure bei 289—290°. Den Mischschmelzpunkt gleicher Teile von frischer d-o-p'-Dinitrodiphensäure (Schmelzp. 291—292°) und von racemisierter Säure (Schmelzp. 287—289°) fanden wir bei 291—293°, während das Gemisch von d-o-p'-Dinitrodiphensäure mit d,l-Säure bei 288—290° schmolz. Diese Schmelzpunkte sind alle unkorrigiert; sie wurden unter Zersetzung der Substanz beobachtet.

2. In 2 n-Sodalösung: 0,96 g l-o-p'-Dinitrodiphensäure + 5 ccm 2 n-Soda wurden $1^3/_4$ Stunden auf 98° erwärmt. ($\alpha_D$ im 0,6892 dm-Rohr vor dem Erwärmen = + 2,40°, nach dem Erwärmen = + 0,32°). Die Umlagerung beträgt 87 Proc.

3. In konz. Schwefelsäure: 0,081 g l-Säure mit 20 ccm Schwefelsäure (d = 1,84) und einigen Tropfen Wasser 2 Std. im siedenden Wasserbade erwärmt und nach Erkalten durch Wasserzusatz ausgefällt.

**Anfangswert:** $[\alpha]_D = (+ 2{,}40° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 1{,}92) = + 181{,}3°$.

**Endwert:** $[\alpha]_D = (+ 1{,}23° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 1{,}41) = + 126{,}6°$

(in 2 n-Sodalösung auf freie Säure berechnet). Es sind 30 Proc. der vorhandenen Moleküle der Racemisierung anheimgefallen.

4. Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Racemisierungsgeschwindigkeit wurde der zeitliche Verlauf des Drehungsabfalles bei 73,5° und bei 98,2° verfolgt. Die Messungen bei der niedrigeren Temperatur erfolgten direkt im Polarisationsrohr, dessen Mantel von Tetrachlorkohlenstoffdampf durchströmt wurde. Die Temperatur des Dampfes unmittelbar vor dem Eintritt und nach dem Austritt aus dem Mantel des Rohres stimmte genau überein. Für die Versuche bei 98,2° füllten wir die Lösung des dinitrodiphensauren Natriums in kleine Ampullen, die zugeschmolzen und ins siedende Wasserbad getaucht wurden. Die angeführten Reaktionszeiten sind korrigiert unter Berücksichtigung der empirisch festgestellten Anheizungs- und Abkühlungsdauer.

Racemisierungsgeschwindigkeit der l-o-p'-Dinitrodiphensäure in 2 n-Natriumcarbonatlösung:

Digitized by Google

I. Versuch bei 73,5°. II. Versuch bei 98,2°.

0,0932 g l-Säure in 5 ccm 2 n-Soda. 0,1034 g l-Säure in 5 ccm 2 n-Soda.
0,5 dm-Rohr; Polarisat. bei 73,5°. 0,6892 dm-Rohr; Polarisat. bei 22°.

| $t$ (Min.) | $\alpha_D$ | $K = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{\alpha_0}{\alpha_t}$ | $t$ (Min.) | $\alpha_D$ | $K = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{\alpha_0}{\alpha_t}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | +1,28° | — | 0 | +2,54° | — |
| 123 | +0,90 | 0,0013 | 10 | +1,69 | 0,018 |
| 203 | +0,68 | 0,0014 | 15 | +1,43 | 0,017 |
| 295 | +0,45 | 0,0015 | 20 | +1,10 | 0,018 |
| 438 | +0,27 | 0,0015 | 25 | +0,83 | 0,019 |

*Rotationsdispersion.*

Für eine Lösung von 0,0932 g l-o-p'-Dinitrodiphensäure in 5 ccm 2 n-Soda bestimmten wir das Drehungsvermögen bei vier verschiedenen Wellenlängen.

In der folgenden Tabelle bedeutet $\lambda$ die Wellenlänge in Å, $\alpha$ den Drehungswinkel im 0,5 dm-Rohr bei 17,3° C, $[M]$ das molekulare Drehungsvermögen. Die $K_M$-Werte der letzten Spalte sind nach der Gleichung[1])

$$K_M = (\lambda_n^2 - \lambda_0^2) \cdot [M]_n$$

berechnet und stellen ein von der Frequenz unabhängiges Maß der optischen Aktivität dar. Den Absolutwerten ist keine allzu große Bedeutung beizumessen, da wir trotz des hohen spezifischen Drehungsvermögens nicht für die optische Reinheit der angewandten Diphensäure bürgen können. Die Konstanz der einzelnen $K_M$-Werte besagt dagegen, daß die Rotationsdispersion normal ist. Für $\lambda_0^2$ ergibt sich im Mittel $1{,}289 \cdot 10^7$ Å$^2$. Die Asymptote der Dispersionshyperbel liegt bei $\lambda_0 = 3600$ Å, also nicht allzuweit im Ultravioletten, wo ein Absorptionsband der o-p'-Dinitrodiphensäure zu erwarten ist.

| Linie | $\lambda$ | $\alpha$ | $[M]$ | $K_M$ |
|---|---|---|---|---|
| C | 6563 | +1,20° | 42700 | $1{,}29 \cdot 10^{12}$ |
| D | 5893 | +1,64 | 58400 | $1{,}27 \cdot 10^{12}$ |
| Hg | 5463 | +2,14 | 76200 | $1{,}29 \cdot 10^{12}$ |
| F | 4861 | +3,36 | 119700 | $1{,}28 \cdot 10^{12}$ |

[1]) Vgl. hierzu H. Rupe u. A. Ackermann, A. **420**, 1 (1919); K. Freudenberg u. F. Rhino, B. **57**, 1547 (1924).

Digitized by Google

Sehr bedeutend ist der Temperaturkoeffizient des Drehungsvermögens. Wir fanden mit ein und derselben Lösung des sekundären Natriumsalzes

$$[\alpha]_D^{17,3} = (+ 1{,}64^\circ \cdot 100) : (0{,}5 \cdot 1{,}864) = + 176^\circ$$

und

$$[\alpha]_D^{73,5} = (+ 1{,}32^\circ \cdot 100) : (0{,}5 \cdot 1{,}864) = + 142^\circ$$

($t$ = 0 Min.)

*p-p'-Dinitrodiphensäure.*

Die siedenden Lösungen von 1 g Säure in 25 ccm 96-proc. Alkohol und von 2,3 g (2 Mole) Chininhydrat in 20 ccm 96-proc. Alkohol wurden vermischt. Beim Stehen in der Kälte fielen im Laufe von einigen Stunden 1,75 g Chininsalz aus, von dem abfiltriert wurde (Fraktion I). Die Mutterlauge davon setzte bei längerem Stehen ohne eingeengt zu werden, 0,8 g schöne, vierseitige Doppelpyramiden ab (Fraktion II). Beim Eindunsten des alkoholischen Filtrates auf dem Wasserbade hinterblieb ein Öl, das in der Kälte erstarrte (Fraktion III).

Fraktion I. Schmelzp. 207—208° unter Zersetzung:

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 1{,}12^\circ \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 1{,}5) = + 108{,}4^\circ$$

(in Chloroform.)

3,572 mg Subst.: 0,259 ccm N (korr., 22°, 713 mm).

Ber. N 7,72 Gef. N 7,87.

Fraktion II. Schmelzp. 207—208° unter Zersetzung.

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 1{,}52^\circ \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 2{,}0) = + 110{,}3^\circ$$

(in Chloroform).

4,022 mg Subst.: 0,281 ccm N (korr., 21°, 731 mm).

$C_{54}H_{56}O_{12}N_6$ Ber. N 7,72 Gef. N 7,80.

Fraktion III. Schmelzp. 84—88°.

$$[\alpha]_D^{18} = (- 0{,}30^\circ \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 1{,}00) = - 43{,}5^\circ$$

(in Chloroform).

Das Drehungsvermögen des Chinins in Chloroformlösung beträgt

$$[\alpha]_D = - 117^\circ.$$

In einem zweiten gleichartig ausgeführten Versuch fielen zunächst 2,0 g schwer lösliches Chininsalz in rechtwinklig abgeschnittenen Prismen vom Schmelzp. 218—219°

Digitized by Google

(unkorr., unter Zersetzung) aus. Dann folgten etwa 0,3 g eines Gemisches von Stäbchen und ganz kleinen Kryställchen, die bei 181—182° (unkorr., unter Zersetzung) schmolzen. Der Rest erstarrte nach dem Verjagen des Alkohols und längerem Stehen glasig. Schmelzp. 164—165° (unkorr., unter Zersetzung).

Die Mittelfraktion besaß

$$[\alpha]_D^{21} = (+ 0{,}08° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 0{,}946) = + 12{,}3°$$

(in $E_{1_8}$),

die Endfraktion

$$[\alpha]_D^{21} = (- 1{,}15° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 0{,}825) = - 202{,}3°$$

(in absolutem Alkohol).

Vermischt man die alkoholischen Lösungen von p-p'-Dinitrodiphensäure und der berechneten Menge Chininhydrat in der Kälte, so hängt das spezifische Drehungsvermögen der erhaltenen Lösung stark ab vom Grade der Verdünnung.

Wir fanden für 0,230 g Chininhydrat in 3 ccm 96-proc. Alkohol und 0,100 g p-p'-Dinitrodiphensäure in 3,5 ccm 96-proc. Alkohol unmittelbar nach dem Zusammengießen

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 1{,}32° \cdot 100) : (0{,}5 \cdot 5{,}07) = + 52{,}2°$$

(berechnet auf Chininsalz).

Der Drehungswinkel muß sofort abgelesen werden, da in der Polarisationsflüssigkeit rasch Krystalle von Chininsalz anschießen.

Die aufs doppelte Volum verdünnte und schwach erwärmte Lösung drehte nach Erkalten

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 0{,}28° \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 2{,}54) = + 16{,}0°.$$

Nachdem das Volum der bereits einmal verdünnten Lösung auf 45 ccm gebracht worden war, ergab die Polarisation im 4-dm-Rohr

$$[\alpha]_D^{18} = (+ 0{,}06° \cdot 100) : (4 \cdot 0{,}73) = + 2{,}06°.$$

Die Aktivität verminderte sich weiter nach Zusatz von 2 ccm 2 n-Natronlauge. Nach Abfiltrieren von einer geringen Trübung war

$$[\alpha]_D^{18} = (- 1{,}0° \cdot 100) : (4 \cdot 0{,}70) = - 35{,}6°.$$

Bemerkenswerterweise verändert das Chininhydrat bei Salzbildung mit m-Nitro-benzoesäure und mit Phtalsäure sein spezifisches Drehungsvermögen nur unwesentlich.

Digitized by Google

Nach Vermischen von 0,127 g m-Nitro-benzoesäure in 4 ccm 96-proc. Alkohol und 0,287 g Chininhydrat in 2 ccm 96-proc. Alkohol fanden wir

$$[\alpha]_D^{\vartheta} = (-5{,}39^{\circ} \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 4{,}78) = -163{,}5^{\circ}$$

(berechnet auf Chininhydrat).

Für eine Lösung, bereitet durch Zusammengießen von 0,1014 g Phtalsäure in 3 ccm 96-proc. Alkohol und 0,4625 g Chininhydrat in 3 ccm 96-proc. Alkohol war

$$[\alpha]_D^{\vartheta} = (-8{,}94^{\circ} \cdot 100) : (0{,}6892 \cdot 7{,}71) = -168{,}2^{\circ}$$

(berechnet auf Chininhydrat).

Wie weit die Aktivität einer gemeinsamen Lösung von p-p'-Dinitrodiphensäure und Chininhydrat in absolutem Alkohol–Chloroform bei konstant gehaltener Menge der Säure von der Konzentration des Alkaloids abhängt, zeigen die folgenden Versuche.

Es wurden jeweils die in Spalte 1 der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen als 20-proc. absolut alkoholische Chininhydratlösung mit 0,128 g p-p'-Dinitrodiphensäure in 2 ccm absolutem Alkohol und mit 2 ccm Chloroform vermischt. Nach Auffüllen auf 6 ccm mit absolutem Alkohol fanden wir im 0,5-dm-Rohr die in Spalte 4 verzeichneten Drehungswinkel. Die Werte in Spalte 5 geben den dem Chininhydrat in der gleichen Menge Lösungsmittel zukommenden Drehungswinkel an, der nach jedem Versuch im gleichen Rohr bestimmt wurde. Die Differenz $\Delta$ = Drehungswinkel des Gemisches (Chinin + Säure) − Drehungswinkel der entsprechenden Chininlösung findet sich in Spalte 6.

Optische Aktivität von p-p'-Dinitrodiphensäure-Chininhydratlösungen (4 ccm absoluter Alkohol + 2 ccm Chloroform) bei 18°:

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| g Chininhydrat | g Säure | Mol Chinin / 1 Mol Säure | Drehung Gemisch | Drehung Chininhydrat | $\Delta$ |
| 0,452 | 0,128 | 3,1 | +0,53° | −4,87° | 5,40° |
| 0,286 | 0,128 | 1,96 | +2,25 | −3,28 | 5,53 |
| 0,226 | 0,128 | 1,55 | +1,77 | −2,54 | 4,31 |
| 0,100 | 0,128 | 0,69 | +0,81 | −1,42 | 2,23 |
| 0,045 | 0,128 | 0,31 | +0,23 | −0,61 | 0,84 |

Es scheint bei der Salzbildung von Chinin mit p-p'-Dinitrodiphensäure ein anomaler Effekt vorzuliegen.

Digitized by Google

# Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. IV. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Ketoxime[1]);

von *Heinrich Rheinboldt* und *Martin Dewald.*[2])

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 4. April 1927.)

In den vorangehenden Mitteilungen[3]) konnten wir zeigen, daß bei dem Umsatz von Nitrosylchlorid mit Aldoximen primär Chlornitrosoverbindungen der Formel R.CH.Cl.NO entstehen, die in der aromatischen Reihe zumeist wenig beständig sind und sich in die Hydroxamsäurechloride R.CCl:NOH umlagern, während die entsprechenden Verbindungen der aliphatischen Reihe haltbarer und in bimolekularer Form leicht isolierbar sind. Es war daher zu erwarten, daß Nitrosylchlorid mit Ketoximen unter Bildung stabiler Chlornitrosoverbindungen der Formel R.CCl(NO).R' reagiert, die sich, bei monomolekularer Konstitution, durch eine blaue Farbe auszeichnen müssen. Diese Erwartung bestätigte sich in der Mehrzahl der untersuchten Fälle.

Die Reaktion verläuft im angedeuteten Sinne unter Entwicklung von Stickoxyd bei den Oximen von *Aceton*, *Methyl-äthyl-*, *Methyl-propyl-*, *Methyl-isopropyl-*, *Methyl-butyl-*, *Methyl-isobutyl-*, *Methyl-tert. butyl-*, *Methyl-hexyl-*, *Methyl-nonyl-*, *Methyl-benzyl-*, *Methyl-cyclohexyl*, *Methyl-phenyl-*, *Methyl-α-naphtyl-*, *Diäthyl-*, *Äthyl-propyl-*, *Dipropyl-*, *Diundecyl-*, *Dipentadecyl-*, *Diheptadecyl-*, *Dibenzyl-*, *Benzyl-phenyl-*, *Phenyl-äthyl-phenyl-* und *Cyclohexyl-phenyl-keton*; bei *Cyclohexanonoxim* und *1,4-Cyclohexandion-dioxim.*

Die Reaktion nimmt dagegen einen andersartigen Verlauf — ohne ausgesprochene Stickoxydentwicklung und Blaufärbung — bei *Benzophenonoxim*, *Diacetylmonoxim*, *Di-*

[1]) Vorgetragen in der *Bonner Chemischen Gesellschaft* am 15. Juni 1925; vgl. Z. Ang. 38, 970 (1925).

[2]) Dissertation Bonn 1926. [3]) A. 451, 161 u. 273 (1927).

Digitized by Google

*acetyldioxim, Benzylmonoxim, Fluorenonoxim, Phenanthrenchinonmonoxim* u. a.

Vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit den Chlornitrosoverbindungen der Formel R.CCl(NO).R'. Es sind dies zumeist intensiv blau gefärbte Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Während die Anfangsglieder der aliphatischen Reihe außerordentlich flüchtige Liquida sind, bilden die höchsten Glieder, wie Diundecyl-, Dipentadecyl- und Diheptadecyl-chlornitrosomethan bei gewöhnlicher Temperatur blaue Krystalle. Auch aus Pinakolinoxim, Dibenzylketonoxim und Cyclohexandion-dioxim wurden krystallisierte blaue Verbindungen erhalten. Durch Oxydation oder durch Belichten entstehen die entsprechenden Chlornitroverbindungen $R.CCl(NO_2).R'$.

## Beschreibung der Versuche.

### 1. *Acetoxim und Nitrosylchlorid.* *Dimethyl-chlornitrosomethan* $CH_3.CCl(NO).CH_3$.

Wird eine ätherische Lösung des Oxims oder unmittelbar das feste Oxim mit einer Lösung von mehr als 2 Mol. Nitrosylchlorid in Äther versetzt, so färbt sich die Lösung unter Erwärmen und lebhafter Entbindung von Stickoxyd alsbald intensiv blaugrün. Nach Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge tritt eine tiefe rein blaue Farbe zutage. Destilliert man den Äther in üblicher Weise ab, so geht er tiefblau gefärbt über und hinterläßt kaum einen Rückstand.

Zur Isolierung des Reaktionsproduktes wurde die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther aus einem Kolben mit langem Kugelaufsatz vorsichtig abdestilliert. Auch hierbei geht er noch schwach blau gefärbt über. Der Rückstand wurde fraktioniert destilliert; Siedepunkt der Hauptfraktion 70° ohne Zersetzung. Ponzio[1]), der das Dimethyl-chlornitrosomethan durch Überleiten von Chlor über eine alkalische Acet-

[1]) G. Ponzio, R. A. L. **3**, 165 (1905); G. **36**, II, 100 (1906); C. **1906**, I, 1692.

Digitized by Google

oximlösung erhielt, gibt als Siedepunkt „etwa 68° unter Zersetzung“ an.

0,1726 g Subst.: 19,4 ccm N (20°, 749 mm). — 0,1061 g Subst.: 0,1410 g AgCl.

$C_3H_6ONCl$ (107,52) Ber. N 13,03 Cl 32,98
Gef. „ 12,91 „ 32,88.

Die prachtvoll tiefblau gefärbte Verbindung besitzt einen äußerst stechenden Geruch und reizt die Augen stark zu Tränen. Sie mischt sich mit den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, ist unlöslich in Wasser. Nach längerem Stehen zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung eines gelben Öles und Krystallen von Ammonchlorid.

*Dimethyl-chlornitromethan*, $CH_3.CCl(NO_2).CH_3$.

Bei gelindem Erwärmen der Nitrosoverbindung in Eisessig mit etwas Salpetersäure (d = 1,4) verschwindet die blaue Farbe schnell und macht einer schwach gelben Farbe Platz. Nach Versetzen mit Wasser wird das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, und die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser und darauf mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, wobei sich diese rotbraun färbt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Äthers geht das Oxydationsprodukt bei 133° unzersetzt über, in Übereinstimmung mit den Angaben von Henry[1]) und Ponzio.[2])

0,1406 g Subst.: 0,1625 g AgCl.

$C_3H_6O_2NCl$ (123,52) Ber. Cl 28,71 Gef. Cl 28,59.

Dimethyl-chlornitromethan ist eine wasserklare Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

2. *Methyl-äthyl-chlornitrosomethan*, $CH_3.CCl(NO).C_2H_5$.

Das aus Methyl-äthylketoxim[3]) in entsprechender Weise bereitete Methyl-äthyl-chlornitrosomethan läßt sich unter

[1]) L. Henry, R. 17, 17 (1898); C. 1898, I, 193.
[2]) G. Ponzio, G. 36, II, 99 (1906); C. 1906, I, 1692.
[3]) A. Janny, B. 15, 2779 (1882).

Digitized by Google

gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren. Bei 22 mm geht die äußerst stechend riechende, prachtvoll blau gefärbte Verbindung bei 24—25° unzersetzt über.

0,2324 g Subst.: 23,3 ccm N (19°, 745 mm). — 0,1021 g Subst.: 0,1200 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_4H_8ONCl$ (121,53) | Ber. | N 11,53 | Cl 29,18 |
| | Gef. | „ 11,49 | „ 29,08. |

*Methyl-äthyl-chlornitromethan.*

Durch Oxydation der Nitrosoverbindung in Eisessig mit Salpetersäure; $Siedep._{16} = 51 - 52°$. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

0,1298 g Subst.: 0,1344 g AgCl.

$C_4H_8O_2NCl$ (137,53) Ber. Cl 25,78 Gef. Cl 25,62.

3. *Methyl-n-propyl-chlornitrosomethan,* $CH_3.CCl(NO).C_3H_7$.

Durch Einwirkung einer ätherischen Nitrosylchloridlösung auf eine Lösung des Oxims[1]) in Äther, wie vordem beschrieben, bereitet. $Siedep._{28} = 32°$. Tiefblaue Flüssigkeit von scharf stechendem, zu Tränen reizendem Geruch.

0,1712 g Subst.: 15,0 ccm N (16°, 766 mm). — 0,2132 g Subst.: 0,2240 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_{10}ONCl$ (135,55) | Ber. | N 10,34 | Cl 26,16 |
| | Gef. | „ 10,43 | „ 25,99. |

*Methyl-n-propyl-chlornitromethan.*

Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch. $Siedep._{11} = 72—73°$ ohne Zersetzung.

0,2058 g Subst.: 16,6 ccm N (20°, 755 mm). — 0,1561 g Subst.: 0,1467 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_{10}O_2NCl$ (151,55) | Ber. | N 9,24 | Cl 23,40 |
| | Gef. | „ 9,34 | „ 23,25. |

4. *Methyl-isopropyl-chlornitrosomethan,* $CH_3.CCl(NO).CH(CH_3)_2$.

Aus dem Oxim[2]) mit einer ätherischen Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids unter Kühlung. Neben dem üblichen blauen Reaktionsprodukt entsteht in beträchtlicher Menge ein gelbgrünes Nebenprodukt, das sich aber durch öfteres Ausschütteln mit Natron-

[1]) E. Beckmann, B. **20**, 2581 (1887). Siedep. 167°.

[2]) E. Nägeli, B. **16**, 2984 (1883).



Digitized by Google

lauge entfernen läßt. Siedep.$_{16}$ = 31°. Tiefblaues, äußerst stechend riechendes Öl.

0,1498 g Subst.: 13,2 ccm N (12°, 758 mm). — 0,1440 g Subst.: 0,1514 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_{10}ONCl$ (135,55) | Ber. | N 10,34 | Cl 26,16 |
| | Gef. | „ 10,53 | „ 26,01. |

5. *Methyl-n-butyl-chlornitrosomethan*, $CH_3.CCl(NO).C_4H_9$.

Aus Methyl-n-butylketonoxim[1]) mit überschüssigem Nitrosylchlorid in Äther. Tiefblaues, stechend riechendes Öl vom Siedep.$_{21}$ = 47—48°.

0,1164 g Subst.: 9,4 ccm N (18°, 756 mm). — 0,1368 g Subst.: 0,1314 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{12}ONCl$ (149,57) | Ber. | N 9,37 | Cl 23,71 |
| | Gef. | „ 9,42 | „ 23,76. |

*Methyl-n-butyl-chlornitromethan.*

Wasserhelle, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{18}$ = 83 bis 84°. Ausbeute 1,0 g aus 2,0 g der Nitrosoverbindung = 45 Proc. der Theorie.

0,1451 g Subst.: 0,1265 g AgCl.

$C_6H_{12}O_2NCl$ (165,57) Ber. Cl 21,42 Gef. Cl 21,57.

6. *Methyl-isobutyl-chlornitrosomethan*, $CH_3.CCl(NO).CH_2.CH(CH_3)_2$.

Tiefblaues, stechend riechendes Öl vom Siedep.$_{18}$ = 41—42°.

0,1327 g Subst.: 10,6 ccm N (15°, 766 mm). — 0,1355 g Subst.: 0,1303 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{12}ONCl$ (149,57) | Ber. | N 9,37 | Cl 23,71 |
| | Gef. | „ 9,54 | „ 23,79. |

*Methyl-isobutyl-chlornitromethan.*

Farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep.$_{17}$ = 79°. Ausbeute: 0,4 g aus 0,9 g der Nitrosoverbindung = 41 Proc. d. Th.

0,1194 g Subst.: 0,1025 g AgCl.

$C_6H_{12}O_2NCl$ (165,57) Ber. Cl 21,42 Gef. Cl 21,24.

7. *Methyl-tert. butyl-chlornitrosomethan*, $CH_3.CCl(NO).C(CH_3)_3$.

Wird festes Pinakolinoxim[2]) mit einer Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids in Äther übergossen, so färbt

[1]) Ch. Trapesonzjanz, B. 26. 1426 (1893).

[2]) O. Piloty u. A. Stock, B. 35, 3097 (1902).

Digitized by Google

sich der Äther unter starker Stickoxydentwicklung zunehmend blaugrün. Nach dem Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge tritt eine intensive rein blaue Farbe auf. Nach Trocknen der Lösung über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein festes, blaues krystallines Produkt, das, kurz im Vakuum getrocknet, bei etwa 113° schmilzt. Ausbeute: 1,5 g aus 6,0 g Oxim = 19 Proc. d. Th. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert Schmelzp. 121—122°.

0,1441 g Subst.: 11,5 ccm N (19°, 766 mm). — 0,1548 g Subst.: 0,1482 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{11}ONCl$ (149,57) | Ber. | N 9,37 | Cl 23,71 |
| | Gef. | „ 9,40 | „ 23,68. |

Die Nitrosoverbindung ist sehr flüchtig und läßt sich bei gewöhnlichem Druck unzersetzt sublimieren. Sie riecht stechend, daneben macht sich aber ein campherartiger Geruch bemerkbar. In verschlossenen Gefäßen ist die Verbindung jahrelang haltbar, es bilden sich im Laufe der Zeit aus einem fein krystallinen Produkt an den Wänden der Gefäße große, tiefblaue Krystalle. Die Substanz ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig; durch Wasserdampfdestillation läßt sich aus dem Rohprodukt unmittelbar die reine Verbindung vom Schmelzp. 121—122° gewinnen. Die Verbindung löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht mit blauer Farbe und ist auch in schmelzender Blausäure mit tiefblauer Farbe sehr leicht löslich. Nach mehrstündigem Verbleiben der festen Substanz unter flüssiger Luft ist auch nicht die geringste Farbänderung zu bemerken.

Mit Phenylhydrazin in Eisessig entwickelt die Verbindung bei schwachem Erwärmen Stickstoff; eine Lösung in Alkohol färbt Diphenylamin-Schwefelsäure sofort tiefblau, aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird dagegen kein Jod in Freiheit gesetzt.

Von Piloty und Stock[1]) wurde die entsprechende Bromnitrosoverbindung vom Schmelzp. 129° dargestellt. Die zum Vergleich durch Einwirkung von Chlor auf die salzsaure Lösung des Oxims dargestellte Chlornitrosoverbindung stimmte mit dem mittels Nitrosylchlorid erhaltenen Produkt überein.

*Methyl-tert. butyl-chlornitromethan*, $CH_3.CCl(NO_2).C(CH_3)_3$.

Durch Oxydation der Chlornitrosoverbindung in Eisessig mit Salpetersäure wurden farblose Krystalle vom

[1]) O. Piloty u. A. Stock, B. 35, 3097 (1902).



Digitized by Google

Schmelzp. 169—170° (aus verdünntem Methylalkohol) erhalten.

0,1350 g Subst.: 0,1160 g AgCl.

$C_8H_{12}O_2NCl$ (165,57) Ber. Cl 21,42 Gef. Cl 21,26.

Dasselbe Oxydationsprodukt wird durch Belichten einer alkoholischen Lösung der Chlornitrosoverbindung im Sonnenlicht erhalten.

8. *Methyl-hexyl-chlornitrosomethan,* $CH_3.CCl(NO).C_6H_{13}$.

Die aus Methyl-hexylketonoxim[1]) mit Nitrosylchlorid erhaltene Chlornitrosoverbindung ist im gewöhnlichen Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Bei 4 mm geht sie als prachtvoll blaue Flüssigkeit von stechendem Geruch bei 41° über.

0,1718 g Subst.: 11,8 ccm N (23°, 765 mm). — 0,1394 g Subst.: 0,1140 g AgCl.

$C_8H_{16}ONCl$ (177,60) Ber. N 7,89 Cl 19,97
Gef. „ 7,97 „ 20,23.

*Methyl-hexyl-chlornitromethan.*

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{19}$ = 115°.

0,1689 g Subst.: 10,8 ccm N (23°, 765 mm). — 0,1450 g Subst.: 0,1067 g AgCl.

$C_8H_{16}O_2NCl$ (193,60) Ber. N 7,24 Cl 18,32
Gef. „ 7,42 „ 18,20.

9. *Methyl-nonylketonoxim und Nitrosylchlorid.*

Das Oxim läßt sich bequem gewinnen, wenn man nach mehrstündigem Kochen des Ketons in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Pottasche nicht nach der Vorschrift von Spiegler[2]) mit Wasser verdünnt und ausäthert, sondern das Reaktionsgemisch unmittelbar in einer Kältemischung scharf abkühlt. Das auskrystallisierte Oxim wird mit Eiswasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

*Methyl-nonyl-chlornitrosomethan,* $CH_3.CCl(NO).C_9H_{19}$.

Das feste Oxim reagiert mit einer ätherischen Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids unter Erwärmung und Stickoxydentwicklung in üblicher Weise. Das prachtvoll tiefblaue Reaktionsprodukt zersetzt sich bei der Destilla-

[1]) R. Scholl, B. 21, 509 (1888).
[2]) E. Spiegler, M. 5, 242 (1884).

Digitized by Google

tion unter 18 mm vollkommen, bei 12 mm geht es teilweise unzersetzt über. Siedep.$_3$ = 84—85° ohne Zersetzung. Ausbeute: 3,0 g aus 4,0 g Oxim = 63 Proc. d. Th.

0,1157 g Subst.: 6,4 ccm N (20°, 767 mm). — 0,1485 g Subst.: 0,0963 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{22}ONCl$ (219,65) | Ber. | N 6,38 | Cl 16,14 |
| | Gef. | „ 6,50 | „ 16,04. |

Die Verbindung besitzt nicht mehr den intensiv stechenden Geruch der übrigen flüssigen Chlornitrosoverbindungen; tränkt man aber Filtrierpapier mit der Substanz, so ist er noch deutlich wahrnehmbar. Eingeschmolzene Präparate halten sich im Dunkeln aufbewahrt jahrelang.

*Methyl-nonyl-chlornitromethan.*

Farblose Flüssigkeit, bei 18 mm nicht unzersetzt destillierbar; Siedep.$_4$ = 119—120°. Ausbeute: 1,9 g aus 3,0 g der Nitrosoverbindung = 59 Proc. d. Th.

0,1205 g Subst.: 0,0738 g AgCl.

$C_{11}H_{22}O_2NCl$ (235,65) Ber. Cl 15,05 Gef. Cl 15,15.

10. *Methyl-benzyl-chlornitrosomethan,* $CH_3.CCl(NO).CH_2.C_6H_5$.

Tiefblaues Öl vom Siedep.$_4$ = 65°. Die Verbindung besitzt einen stechenden Geruch, neben dem sich allerdings ein aromatischer Geruch bemerkbar macht.

0,1878 g Subst.: 12,2 ccm N (18°, 764 mm). — 0,1935 g Subst.: 0,1512 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_9H_{10}ONCl$ (183,55) | Ber. | N 7,63 | Cl 19,32 |
| | Gef. | „ 7,66 | „ 19,33. |

*Methyl-benzyl-chlornitromethan.*

Farbloses Öl vom Siedep.$_2$ = 88°. Ausbeute: 1,8 g aus 3,2 g der Nitrosoverbindung = 52 Proc. d. Th.

0,1140 g Subst.: 0,0818 g AgCl.

$C_9H_{10}O_2NCl$ (199,55) Ber. Cl 17,77 Gef. Cl 17,64.

11. *Diäthyl-chlornitrosomethan,* $C_2H_5.CCl(NO).C_2H_5$.

Die Isolierung der leicht flüchtigen Verbindung erfolgte wie bei 1. unter vorsichtiger Entfernung des Äthers. Tiefblaue Flüssigkeit von scharf stechendem Geruch. Siedep.$_{20}$ = 32°. Ausbeute 1,3 g aus 2,7 g Oxim = 36 Proc. d. Th.

Digitized by Google

0,0963 g Subst.: 8,8 ccm N (17°, 739 mm). — 0,2027 g Subst.: 0,2122 g AgCl.

$C_5H_{10}ONCl$ (135,55) Ber. N 10,34 Cl 26,16
Gef. „ 10,46 „ 25,90.

*Diäthyl-chlornitromethan.*

Farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt$_{24}$ = 73°.

0,2193 g Subst.: 0,2075 g AgCl.

$C_5H_{10}O_2NCl$ (151,55) Ber. Cl 23,40 Gef. Cl 23,41.

12. *Äthyl-n-propylketonoxim und Nitrosylchlorid.*

Das Oxim wurde erhalten durch mehrstündiges Kochen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumhydroxyd in wenig Wasser. Nach Abdunsten des Alkohols wird das restierende Öl in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Oxim siedet unter 17 mm bei 86°. Wasserklare, angenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute: 7,2 g aus 10,0 g Keton = 63 Proc. d. Th.

0,2021 g Subst.: 21,3 ccm N (19°, 754 mm).

$C_6H_{13}ON$ (115,11) Ber. N 12,17 Gef. N 12,22.

*Äthyl-n-propyl-chlornitrosomethan,* $C_2H_5.CCl(NO).C_3H_7$.

Tiefblaues Öl von stechendem Geruch, das unter 17 mm bei 46—47° siedet. Ausbeute: 4,5 g aus 7,2 g Oxim = 48 Proc. d. Th.

0,1125 g Subst.: 9,2 ccm N (19°, 752 mm). — 0,2047 g Subst.: 0,1961 g AgCl.

$C_6H_{12}ONCl$ (149,57) Ber. N 9,37 Cl 23,71
Gef. „ 9,46 „ 23,70.

*Äthyl-n-propyl-chlornitromethan.*

Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep.$_{17}$ = 79—80°.

0,1118 g Subst.: 0,0962 g AgCl.

$C_6H_{12}O_2NCl$ (165,57) Ber. Cl 21,42 Gef. Cl 21,29.

13. *Di-n-propyl-chlornitrosomethan,* $C_3H_7.CCl(NO).C_3H_7$.

Tiefblaue, stechend riechende Flüssigkeit, die unter 12 mm bei 49° siedet.

0,2297 g Subst.: 16,7 ccm N (18°, 768 mm). — 0,2310 g Subst.: 0,2040 g AgCl.

$C_7H_{14}ONCl$ (163,58) Ber. N 8,56 Cl 21,68
Gef. „ 8,62 „ 21,85.

Digitized by Google

*Di-n-propyl-chlornitromethan.*

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep.$_{17}$ = 94—95°.

0,1387 g Subst.: 0,1096 g AgCl.

$C_7H_{14}O_2NCl$ (179,58) Ber. Cl 19,75 Gef. Cl 19,55.

14. *Di-pentadecylketonoxim und Nitrosylchlorid.*

Palmitonoxim wurde dargestellt durch mehrstündiges Kochen des Ketons[1]) mit 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 5 Mol. Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung. Auf diese Weise wird eine bedeutend bessere Ausbeute erzielt als nach der Vorschrift von Kipping.[2]) Schmelzp. 59°.

*Di-pentadecyl-chlornitrosomethan,* $C_{15}H_{31}.CCl(NO).C_{15}H_{31}$.

Das Oxim wurde in üblicher Weise mit Nitrosylchlorid umgesetzt, die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mit Wasser und verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und der nach Abdunsten des Äthers erhaltene hellblaue, feste Rückstand wieder in Äther gelöst. Nach Zusatz von Alkohol bis zur eben beginnenden Trübung, die bei schwachem Erwärmen verschwand, wurden nach längerem Stehen himmelblaue, seidenglänzende Blättchen vom Schmelzp. 49 bis 50° erhalten.

0,2200 g Subst.: 4,5 ccm N (28°, 759 mm). — 0,1573 g Subst.: 0,0439 g AgCl.

$C_{31}H_{62}ONCl$ (499,97) Ber. N 2,80 Cl 7,09
Gef. „ 2,92 „ 6,90.

0,2612 g Subst. in 14,88 g Benzol: $\Delta$ = 0,178°.

Ber. M = 500 Gef. M = 503.

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Wasser.

15. *Di-heptadecyl-chlornitrosomethan,* $C_{17}H_{35}.CCl(NO).C_{17}H_{35}$.

Stearonoxim wurde in analoger Weise dargestellt wie Palmitonoxim. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol

[1]) Palmiton und Stearon wurden uns von Herrn Dr. A. Grün-Aussig zur Verfügung gestellt, dem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank abstatten.

[2]) F. St. Kipping, Soc. 57, 986 (1890).

Digitized by Google

66,5—67,5° in Übereinstimmung mit der Angabe von Grün.[1]) Spiegler[2]), sowie Kipping[3]) geben als Schmelzp. 62—63° an.

Darstellung des Chlor-nitroso-methans wie bei 14. Himmelblaue, seidenglänzende Blättchen vom Schmelzp. 51—52°.

0,1484 g Subst.: 3,3 ccm N (28°, 760 mm). — 0,1452 g Subst.: 0,0366 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{35}H_{70}ONCl$ (556,03) | Ber. | N 2,52 | Cl 6,38 |
| | Gef. | „ 2,52 | „ 6,24. |

0,2224 g Subst. in 14,91 g Benzol, $\Delta$ = 0,134°.

Ber. M = 556 Gef. M = 568.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Eisessig, leicht löslich in Äther, sehr leicht löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen sind sehr lichtempfindlich.

*Di-heptadecyl-chlornitromethan.*

Durch Oxydation der Nitrosoverbindung in Eisessig mit Salpetersäure. Das auf dem heißen Eisessig schwimmende blaue Öl wird allmählich farblos und erstarrt nach dem Erkalten. Es wurde in Äther aufgenommen, mit Natronlauge durchgewaschen, und der nach Abdunsten des Äthers hinterbleibende farblose Rückstand wieder in Äther gelöst. Durch Zusatz von Alkohol wurde die Nitroverbindung nach längerem Stehen in mikrokrystalliner Form erhalten. Schmelzp. 52°.

0,1719 g Subst.: 0,0416 g AgCl.

$C_{35}H_{70}O_2NCl$ (572,03) Ber. Cl 6,20 Gef. Cl 5,99.

Die Verbindung löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Äther und Ligroin und ist sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

16. *Di-benzyl-chlornitrosomethan,* $C_6H_5.CH_2.CCl(NO).CH_2.C_6H_5$.

Bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Di-benzylketonoxim[4]) in Äther entsteht unter heftiger Entwicklung von Stickoxyd eine blaue Lösung, aus der nach dem Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge, Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und Abdunsten des Äthers schöne blaue Krystalle erhalten werden. Ausbeute: 2,0 g aus 2,5 g Oxim = 69 Proc. d. Th. Nach dreimaligem Umkry-

[1]) A. Grün, E. Ulbrich u. F. Krczil, Z. Ang. **39**, 422 (1926).
[2]) E. Spiegler, M. **5**, 243 (1884).
[3]) F. St. Kipping, Soc. **57**, 540 (1890).
[4]) C. Rattner, B. **21**, 1316 (1888).

Digitized by Google

stallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 90—91°, nach vorangehendem Erweichen bei 89°; bei etwa 105° tritt Zersetzung ein.

0,1546 g Subst.: 7,3 ccm N (15°, 738 mm). — 0,1322 g Subst.: 0,0719 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{14}ONCl$ (259,58) | Ber. | N 5,40 | Cl 13,66 |
| | Gef. | „ 5,43 | „ 13,45. |

0,2394 g Subst. in 14,58 g Benzol, $\Delta = 0{,}331°$. — 0,1307 g Subst. in 33,86 g Benzol, $\Delta = 0{,}075°$.

Ber. M = 260 Gef. M = 253—262.

Die Verbindung besitzt einen honigartigen Geruch und ist unverändert haltbar. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, Ligroin, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in Alkohol. In schmelzender Blausäure löst sie sich schwer mit blauer Farbe. Durch langsame Krystallisation aus Alkohol läßt sich die Chlornitrosoverbindung in Form großer, tiefblauer Krystalle bis zu 1 cm Länge erhalten; rhombische Prismen mit Querprismen, die senkrecht auslöschen und zwei optische Achsen besitzen. Unter flüssiger Luft verändert sich die Farbe der Krystalle nicht.

Mit Phenylhydrazin entwickelt die Chlornitrosoverbindung bei schwachem Erwärmen in Eisessig Stickstoff, eine Lösung der Verbindung in Äther–Alkohol färbt Diphenylamin–Schwefelsäure momentan blau, aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird dagegen kein Jod in Freiheit gesetzt.

Das Chlor tritt mit Silbernitrit nicht in Reaktion; nach mehrwöchiger Einwirkung in Äther wurde durch Oxydation reines *Di-benzyl-chlornitromethan* (vgl. unten) erhalten. Eine Überführung in das Pseudonitrol[1]) ließ sich nicht erreichen.

Durch Einwirkung von Chlor auf das in konz. Salzsäure gelöste Oxim wird nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt dieselbe Verbindung erhalten.

---

[1]) H. Rheinboldt u. M. Dewald, B. **60**, 249 (1927).

Digitized by Google

*Di-benzyl-chlornitromethan.*

Die Lösungen des Di-benzyl-chlornitrosomethans entfärben sich beim Stehen im Licht. Eine benzolische Lösung der Verbindung hatte sich im hellen Arbeitsraum bereits nach einem Tage entfärbt, während eine im Dunkeln aufbewahrte Lösung gleicher Konzentration monatelang unverändert haltbar war. Durch Abdunsten der entfärbten Benzollösung wurde ein fester farbloser Körper erhalten, der bei 121—123° schmolz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 127°. Durch Bestrahlen der blauen Lösungen mit Sonnenlicht oder dem Licht der Quecksilberlampe wird die Entfärbung bereits in kurzer Zeit erreicht. Arbeitet man mit einer alkoholischen Lösung der Chlornitrosoverbindung, so wird das feste Produkt bereits nach einmaligem Umkrystallisieren rein erhalten.

Dasselbe Reaktionsprodukt wird durch Oxydation der Chlornitrosoverbindung in Eisessig mit Salpetersäure erhalten. Nach Abdunsten des Eisessigs im Vakuum resultieren Krystalle vom Schmelzp. 127°, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht erhöht wird. Ausbeute: 1,5 g aus 1,7 g der Nitrosoverbindung = 83 Proc. d. Th. Der Mischschmelzpunkt mit der durch Belichten erhaltenen Verbindung ergab keine Depression. Die Ausbeute an Oxydationsprodukt ist beim Belichten viel geringer als durch direkte Oxydation; offenbar wird beim Belichten ein Teil der Verbindung zersetzt, während die Zersetzungsprodukte auf den restierenden Teil oxydierend einwirken.

0,1565 g Subst.: 6,9 ccm N (18°, 763 mm). — 0,2099 g Subst.: 0,1074 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_{15}H_{14}O_2NCl$ (275,58) | Ber. | N 5,08 | Cl 12,87 |
| | Gef. | „ 5,19 | „ 12,66. |

0,2591 g Subst. in 15,23 g Benzol, $\Delta$ = 0,325°.

Ber. M = 276 Gef. M = 267.

Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Eisessig, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in Nitrobenzol und leicht löslich in Chloroform.

Digitized by Google

17. *Chlornitroso-cyclohexan*, $C_6H_{10}.Cl(NO)$.

Durch Einwirkung überschüssigen Nitrosylchlorids auf eine ätherische Lösung des Cyclohexanon-oxims.[1]) Tiefblaues, außerordentlich stechend riechendes Öl, bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Siedep.$_{12}$ = 52°. Ausbeute: 3,9 g aus 5,0 g Oxim = 60 Proc. d. Th.

0,1102 g Subst.: 8,9 ccm N (17°, 766 mm). — 0,1872 g Subst.: 0,1806 AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_{10}ONCl$ (147,55) | Ber. | N 9,50 | Cl 24,03 |
| | Gef. | „ 9,58 | „ 23,87. |

*Chlornitro-cyclohexan*, $C_6H_{10}.Cl(NO_2)$.

Zur Oxydation der Chlornitrosoverbindung wird in Eisessig mit Salpetersäure zunächst sehr vorsichtig erwärmt, bis die blaue Farbe anfängt mißfarbig zu werden. Dann unterbricht man das Erhitzen und erwärmt erst von neuem, wenn die Reaktion zum Stillstand gekommen ist, so lange, bis die grüne Farbe vollständig verschwunden ist. Ausbeute: 2,5 g aus 5,1 g der Nitrosoverbindung = 44 Proc. d. Th. Farbloses Öl vom Siedep.$_{13}$ = 93—94°.

0,1998 g Subst.: 0,1760 g AgCl.

$C_6H_{10}O_2NCl$ (163,55) Ber. Cl 21,68 Gef. Cl 21,79.

18. *1,4-Dichlor-1,4-dinitroso-cyclohexan*, $(ON)Cl.C_6H_8.Cl(NO)$.

Übergießt man das feste Oxim des 1,4-Diketo-cyclohexans[2]) mit einer ätherischen Lösung überschüssigen Nitrosylchlorids, so setzt eine lebhafte Entwicklung von Stickoxyd ein, und das Lösungsmittel färbt sich zunehmend grün. Nach beendeter Reaktion bleibt ein farbloser Bodensatz zurück (0,3 g aus 2,0 g Oxim), von dem abfiltriert wird. Der Bodenkörper erweist sich als *1,4-Dichlor-1,4-bisnitrosyl-cyclohexan* und zersetzt sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol entsprechend der Angabe von Piloty und Steinbock[3]) bei 160—165°. Das von dem Bodenkörper abgetrennte Filtrat wird mit Natronlauge durch-

[1]) A. v. Baeyer, A. 278, 102 (1893).
[2]) A. v. Baeyer u. W. A. Noyes, B. 22, 2170 (1889).
[3]) B. 35, 3110 (1902).

Digitized by Google

geschüttelt; das nach Abdunsten des Äthers zurückbleibende blaue krystalline Produkt besitzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den von Piloty und Steinbock[1]) für das durch Behandeln einer salzsauren Lösung des Oxims mit Chlor erhaltene 1,4-Dichlor-1,4-dinitroso-cyclohexan angegebenen Schmelzpunkt von 108—109°. Bald nach dem Durchschmelzen der Substanz beginnt eine langsame Zersetzung, die mit steigender Temperatur rasch zunimmt. Ausbeute: 1,5 g aus 2,0 g Oxim = 51 Proc. d. Th.

*1,4-Dichlor-1,4-dinitro-cyclohexan.*

Durch Oxydation der Nitrosoverbindung in Eisessig mit Salpetersäure; beim Erkalten krystallisiert die Chlornitroverbindung in vollkommen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 188° aus. 0,4 g aus 0,7 g der Nitrosoverbindung = 50 Proc. d. Th. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurde der Maximalschmelzp. 191—192° erreicht. Piloty und Steinbock[2]) fanden den Schmelzpunkt der durch Oxydation mittels Chromsäure gewonnenen Verbindung, die aber trotz mehrfachen Umkrystallisierens aus Methylalkohol eine schwach grünliche Farbe behielt, bei 178° unter Zersetzung.

5,609 mg Subst.: 0,557 ccm N (23°, 768 mm). — 0,1276 g Subst.: 0,1502 g AgCl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_6H_8O_4N_2Cl_2$ (243,00) | Ber. | N 11,53 | Cl 29,19 |
| | Gef. | „ 11,57 | „ 29,12. |

[1]) B. 35, 3109 (1902). [2]) B. 35, 3112 (1902).

## Berichtigung.

Bd. 454, S. 38, Zeile 18 v. u. lies Jodbenzol statt Chlorbenzol.

(Geschlossen am 14. Juni 1927.)

Digitized by Google